



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

*Facultad de Ciencias Exactas,
Departamento de Química*

Trabajo de Tesis Doctoral:

**“Diseño, síntesis y aplicación de
catalizadores a base de polioxometalatos
soportados en sistemas oxídicos de tipo
natural y sintético”**

Mercedes Muñoz

Directora: Dra. Carmen Inés Cabello

Co-directora: Dra. Irma Lía Botto

2010

Muñoz, Mercedes

Diseño, síntesis y aplicación de catalizadores a base de polioxometalatos soportados en sistemas oxídicos de tipo natural y sintético. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2012.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0785-1

1. Oxidación. 2. Catalizadores. 3. Tesis. I. Título
CDD 541.393

Fecha de catalogación: 08/11/2011

*El presente trabajo para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), fue realizado en el “**Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. J. Ronco**” y el “**Centro de Química Inorgánica, Dr. Pedro J. Aymonino**” (CINDECA y CEQUINOR), CONICET La Plata, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, bajo la dirección de la **Dra. Carmen Inés Cabello** y la co-dirección de la **Dra. Irma Lía Botto**.*

En esta Tesis se resumen los resultados del trabajo de más de seis años, tarea que no resultó fácil. Sin embargo, toda esta labor no hubiera sido posible sin la guía, colaboración y consejos de las personas que estuvieron a mi lado todo este tiempo.

En primer lugar debo agradecer a la Dras. Carmen Cabello y Lía Botto, por la confianza que tuvieron en mí abriéndome las puertas de su grupo para que diera mis primeros pasos en la investigación como estudiante de grado. Además quisiera agradecer el haberme dirigido en la realización del Doctorado, con mucho esfuerzo, paciencia y dedicación para que hoy pueda ver plasmados los resultados en esta Tesis. Sin olvidar mencionar, el apoyo afectivo que me brindaron en todo momento.

Debo agradecer al Dr. Horacio Thomas quien me abrió las puertas del CINDECA para mi iniciación en la investigación, como así también brindarme su colaboración.

No debo olvidar dar las gracias al Dr. Edmond Payen por haberme permitido completar mis experiencias en la “Unité de Catalyse et de Chimie du Solide” de la Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât. C3, Francia, habiendo encontrado allí un grupo humano dispuesto a brindar la ayuda necesaria para realizar mi labor.

Como así también debo agradecer a la Dra. Delia Gazzoli, al Dr. Giovanni Ferraris y al Sr. Giuliano Minelli, por el trabajo de colaboración brindado en todos estos años desde el “Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati” (ISMN), Sezione “Materiali inorganici e Catalisi Eterogenea” (M.I.C.E.), CNR-Università di Roma “La Sapienza”, Italia, cuyo aporte fue de suma importancia para la realización de esta Tesis.

No quiero dejar de dar las gracias al Dr. Gustavo Romanelli, por su continua predisposición a colaborar y consejos, los que han sido de gran importancia en el desarrollo de esta Tesis. Además de haber encontrado una excelente persona en él.

También tengo que dar las gracias al grupo de Profesionales de Apoyo del CINDECA: en especial al Lic. Diego Peña por las medidas de HDS y CG; al Lic. Norberto Firpo; al Ing. Edgardo Soto; a las Sras. Lilian Osiglio, Graciela Valle y a la Dra. Maria E. Canafoglia por el excelente soporte técnico brindado. Sin dejar de lado al personal administrativo y las secretarias del CINDECA, por su continua predisposición a colaborar en todo. Tampoco debo olvidar de agradecer al grupo del laboratorio del segundo piso, donde desarrollé la mayor parte de mi trabajo experimental.

Gracias a Gabriel, Paula y Silvana por “los mates” compartidos, los consejos y por estar siempre, a Gabriela por la compañía en todos estos años, a Victoria y Oriana por los almuerzos y momentos compartidos.

No quiero dejar de lado a mis compañeros de cátedra, por la paciencia y el afecto que me brindaron en todos estos años.

Finalmente debo agradecer a la CIC, CONICET, a la ANPCyT, a los programas COFACAL y ECOS – Sud América France y el MinCyT por la financiación otorgada

Queda por decirle Gracias:

- A mis papás quienes desde la distancia siempre estuvieron conmigo, confiaron en mí y me impulsaron para que siga formándome mediante la realización del doctorado. A mis hermanos, “Los Mellis”, por bancarme en todo y los momentos compartidos.

- A Guido por estar a mi lado, quien me alentó desde un primer momento para que siga esforzándome y así alcanzar mi meta, a pesar de no saber bien de que se trataba lo que yo hacía y lo fue conociendo de a poco.

No debo olvidar agradecer a mis amigos, y a todas aquellas personas que estuvieron a mi lado en estos años de trabajo.

*"Todas las teorías son legítimas, y ninguna
tiene importancia: lo que importa es lo que
se hace con ellas".*

Jorge Luís Borges.

INDICE

| | |
|--|-----------|
| ÍNDICE | 1 |
| INTRODUCCIÓN: Generalidades y Objetivos..... | 9 |
| PARTE I: MARCO TEÓRICO DE LA QUÍMICA DE SISTEMAS OXÍDICOS | |
| Capítulo 1: | |
| I- Iso y heteropolioxocompuestos | 14 |
| 1.1. Formación de especies condensadas: Oxolación y Olación..... | 15 |
| 1.2. Formación de isopolioxometalatos | 18 |
| 1.2.a. Isopolianiones con elevado número de centros metálicos. “Oxolación” | 18 |
| 1.2.a.I. Isopolianiones de estructura Lindqvist ($[M_6O_{19}]^{n-}$) | 20 |
| 1.2.a.II. Otros isopolianiones | 21 |
| 1.2.b. Isopolicationes con elevado número de centros metálicos. “Olación” | 22 |
| 1.2.b.I. Estructura de polioxocaciones: | 25 |
| 1.3. Formación de heteropolianiones | 28 |
| 1.3.a. Heteropolianiones de estructura Anderson ($[XM_6O_{24}H_6]^{n-}$) | 29 |
| 1.3.b. Heteropolianiones de estructura Keggin ($[XM_{12}O_{40}]_{n-}$) | 30 |
| 1.4. Métodos de síntesis | 33 |
| 1.4.a. Síntesis en solución acuosa..... | 33 |
| 1.4.a.I. A partir de oxoaniones simples | 33 |
| 1.4.a.II. A partir de otros polioxoaniones..... | 35 |
| 1.5. Aplicación de iso y heteropolianiones | 35 |
| 1.5.a. Antecedentes de la aplicación de HPOMs en procesos catalíticos | 36 |
| 1.5.a.I. Utilización de heteropolianiones en reacciones de hidrotratamiento..... | 38 |
| II- Estructuras complejas: | |
| por combinación de Iso y Heteropolioxocompuestos | 40 |
| 1.1. “Compositos” Inorgánicos: Características | 41 |
| III. Sistemas condensados de origen natural: minerales de arcilla 47 | |
| Aspectos generales de los sistemas condensados naturales..... | 48 |

| | |
|--|-----------|
| 1.2. Minerales de Arcillas..... | 49 |
| 1.2.a. Clasificación de los Silicatos Laminares | 51 |
| 1.3. Breve comentario sobre la génesis del mineral | 54 |
| 1.4. Arcillas Pilareadas..... | 56 |
| 1.5. Sistemas porosos heteroestructurados: PCH | 59 |
| 1.6. Funcionalización de bentonita modificada químicamente para la adsorción de iso y heteropolianiones | 61 |
| <u>REFERENCIAS: Capítulo 1</u> | 62 |

PARTE II: EXPERIMENTAL

| | |
|---------------------------|-----------|
| <u>Capítulo 2:</u> | 65 |
|---------------------------|-----------|

| | |
|--|-----------|
| 2.1.Métodos de síntesis y caracterización | 66 |
| 2.1.a. Síntesis de sales de heteropolianiones con estructura tipo Anderson | 66 |
| 2.1.a.I. Caracterización de Heteropolianiones tipo Anderson | 67 |
| 2.1.b. Heteropolicompositos: “compositos” | 68 |
| 2.1.b.I. Caracterización de los “compositos” | 71 |
| 2.1.c. Modificación química de minerales de arcilla..... | 71 |
| 2.1.c.I. Etapa de purificación de la arcilla | 71 |
| 2.1.c. II. Etapa de “pilareado” (PILC)..... | 72 |
| 2.1.c.III. Empleo del oligómero Al_3 sustituido con Rh(III) | 74 |
| 2.1.c.IV. Síntesis de materiales porosos heteroestructurados (porous clay heterostructures: PCH) | 75 |
| 2.1.c.V. Caracterización de las Arcillas bentoníticas puras y modificadas. | 76 |
| 2.2. Preparación y caracterización de catalizadores..... | 77 |
| 2.2.a. Preparación de los catalizadores a base de heteropolianiones tipo Anderson soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ | 77 |
| 2.2.a.I. Catalizadores mixtos a base de $CoMo_6$ y $TeMo_6$ | 79 |
| 2.2.a.II. Catalizadores mixtos a base de $AlMo_6$ y $RhMo_6$ | 80 |
| 2.2.b. Preparación de catalizadores ricos en Mo a partir de HMA y $AlMo_6$ soportados en materiales PILC y PCH puros y funcionalizados para su estudio comparativo | 81 |
| 2.2.b.I. Funcionalización de arcillas modificadas químicamente (PILC y PCH) mediante el empleo de surfactantes..... | 81 |
| 2.2.b.II. Preparación de los catalizadores ricos en Mo a partir de HMA y $AlMo_6$ soportados en materiales PILC y PCH puros y funcionalizados..... | 82 |
| 2.3. Evaluación de la Actividad catalítica..... | 83 |
| 2.3.a. Tests de HDS–HYD | 83 |

| | |
|--|------------|
| 2.3.b. Reacciones de oxidación “limpias” de sulfuros aromáticos | 84 |
| 2.3.b.I. Reacción de oxidación selectiva de difenilsulfuro | 84 |
| 2.3.b.II. Reacción de oxidación (ODS) de dibenzotiofeno a dibenzotiofenona..... | 86 |
| 2.4.Técnicas Instrumentales de Caracterización | 87 |
| 2.4.a. Difracción de Polvos por Rayos X: XRD | 87 |
| 2.4.b. Microscopía Electrónica..... | 88 |
| 2.4.c. Espectroscopía Vibracional. | 91 |
| 2.4.c.I. Espectroscopía vibracional Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) | 91 |
| 2.4.c.II. Espectroscopía vibracional Raman | 96 |
| 2.4.d. Espectroscopía por UV-Visible..... | 100 |
| 2.4.e. Resonancia magnética nuclear: MAS NMR..... | 108 |
| 2.4.f. Parámetros texturales y medidas de superficie mediante BET | 111 |
| 2.4.g. Análisis térmicos | 112 |
| 2.4.g.I. Análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial en atmósfera inerte (DTA) | 113 |
| 2.4.g.II. Reducción a temperatura programada (TPR) | 115 |
| 2.4.h. Análisis cuantitativo por absorción atómica (AAS) | 116 |
| 2.4.i. Análisis químico cuantitativo por ICP.AES..... | 117 |
| 2.4.j. Espectroscopia XPS (Estudio de superficie) | 119 |
| REFERENCIAS: Capítulo 2 | 120 |

PARTE III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo 3:

CARACTERIZACIÓN DE HETEROPOLIANIONES CON ESTRUCTURA TIPO ANDERSON

125

| | |
|--|------------|
| 3.1. Caracterización estructural..... | 126 |
| 3.2. Estudio por difracción por Rayos X: XRD..... | 127 |
| 3.2.a. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6) | 127 |
| 3.2.b. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, X= Al(III), Co(III) y Rh(III) (XMo_6)..... | 128 |
| 3.2.c. Soluciones sólidas $(\text{Al,Rh})\text{Mo}_6$ | 129 |
| 3.3. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido SEM y Análisis químico semicuantitativo EDS | 130 |
| 3.3.a. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6). | 130 |
| 3.3.b. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, X= Al(III), Co(III) y Rh(III) (XMo_6) | 130 |
| 3.3.c. Solución sólida $(\text{Al,Rh})\text{Mo}_6$ | 132 |
| 3.4. Caracterización espectroscópica | 133 |

| | |
|---|------------|
| 3.4.a. Espectroscopía vibracional FT-IR y Microanálisis Raman | 133 |
| 3.4.a.I. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6)..... | 135 |
| 3.4.a.II. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, X= Al(III), Co(III) y Rh(III) (XMo_6)..... | 137 |
| 3.4.a.III. Solución sólida (Al,Rh) Mo_6 | 140 |
| 3.4.b. Análisis por Espectroscopía de Reflectancia Difusa, DRS | 142 |
| 3.4.b.I. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6) | 143 |
| 3.4.b.II. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, X= Al(III), Co(III) y Rh(III) (XMo_6)..... | 143 |
| 3.5. Estudio de la Estabilidad Térmica | 144 |
| 3.5.a. En atmósfera oxidante o inerte: TG-DTA | 144 |
| 3.5.a.I. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6)..... | 144 |
| 3.5.a.II. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, X= Al(III), Co(III) y Rh(III) (XMo_6)..... | 146 |
| 3.5.b. Comportamiento en atmósfera reductora: Reducción térmica programada | 150 |
| 3.5.b.I. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6) | 150 |
| 3.5.b.II. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, X= Al(III), Co(III) y Rh(III) (XMo_6) | 154 |
| 3.5.b.III. Solución sólida (Al,Rh) Mo_6 | 157 |
| 3.6. Conclusiones parciales | 158 |
| <u>Referencias: Capítulo 3</u>..... | 161 |

Capítulo 4:

CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS COMPLEJAS POR COMBINACIÓN DE ISO Y HETEROPOLIOXOCOMPUESTOS: “COMPOSITOS INORGÁNICOS”

163

| | |
|--|------------|
| 4.1. Caracterización estructural mediante XRD..... | 164 |
| 4.2. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica SEM y Análisis químico semicuantitativo EDS | 166 |
| 4.3. Caracterización mediante espectroscopía vibracional (FT-IR y Raman) | 168 |
| 4.4. Análisis mediante espectroscopía DRS | 178 |
| 4.5. Análisis mediante espectroscopía ^{27}Al-MAS NMR en sólidos | 180 |
| 4.6. Estudio de la Estabilidad Térmica | 187 |
| 4.6.a. En atmósfera oxidante o inerte: DTA-TGA | 187 |
| 4.6.b. En Atmósfera reductora: TPR (Reducción Térmica Programada) | 194 |
| 4.7. Conclusiones parciales | 199 |
| <u>REFERENCIAS: Capítulo 4</u> | 201 |

Capítulo 5:**CARACTERIZACIÓN DE FASES OXÍDICAS CONDENSADAS: EMPLEO DE ARCILLAS NATURALES 202**

| | |
|---|------------|
| 5.1.....Caracterización de la Arcilla..... | 204 |
| 5.1.a. Estructura..... | 204 |
| 5.1.b. Caracterización mediante XRD..... | 205 |
| 5.1.c. Análisis Químico cuantitativo mediante ICP y semicuantitativo EDS..... | 206 |
| 5.1.d. Estudio de superficie específica y propiedades texturales por BET..... | 207 |
| 5.1.e. Espectroscopía Vibracional (FT-IR y Microanálisis Raman)..... | 208 |
| 5.1.f. Espectroscopía ^{27}Al -MAS NMR en sólidos..... | 214 |
| 5.1.g. Estudio de la Estabilidad Térmica..... | 214 |
| 5.1.h. Estudio de la capacidad de Intercambio catiónico (CIC)..... | 215 |
| 5.2.ARCILLAS MODIFICADAS QUÍMICAMENTE: Caracterización de los materiales pilareados y heteroestructurados (PILC y PCH) obtenidos a partir de bentonita para su empleo en catálisis | 216 |
| 5.2.a. Optimización del modo operativo de síntesis..... | 216 |
| 5.2.b. Análisis Químico cuantitativo mediante ICP.AES y semicuantitativo EDS..... | 217 |
| 5.2.c. Análisis superficial BET para la arcilla modificada químicamente (PILC y PCH) ... | 219 |
| 5.2.d. Comparación de los datos XRD para la arcilla modificada (PILC y PCH)..... | 220 |
| 5.2.e. Caracterización mediante espectroscopía FT-IR | 222 |
| 5.2.f. Análisis mediante espectroscopía ^{27}Al -MAS NMR en sólidos..... | 224 |
| 5.2.g. Estudio por TPR de los sistemas PILC- $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$ | 225 |
| 5.2.h. Estudio por XPS de los sistemas PILC- $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$ | 227 |
| 5.3. Conclusiones parciales | 228 |
| <u>REFERENCIAS: Capítulo 5</u> | 230 |

PARTE IV: EVALUACIÓN CATALÍTICA**Capítulo 6:****MARCO TEÓRICO: CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO Y OXIDACION DE SULFUROS 232**

| | |
|---|------------|
| 6.1. Procesos de Hidrodesulfurización..... | 233 |
| 6.1.a. Introducción..... | 233 |
| 6.1.b. Catalizadores convencionales..... | 235 |
| 6.1.b.I. Modo de preparación. | 235 |

| | |
|--|-------------------|
| 6.1.b.II. Precursor oxidico no promovido: $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 236 |
| 6.1.b.III. Precursor oxidico promovido: $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 237 |
| 6.1.b.IV. Estudio del origen del precursor oxidico..... | 239 |
| 6.1.b.V. La fase activa | 244 |
| 6.1.b.VI. Principales aspectos en relación a catalizadores convencionales para HDS | 247 |
| 6.1.c. Heteropolianiones como catalizadores para HDS | 248 |
| 6.1.c.I. Aplicación de algunos de los HPOMs sintetizados en procesos de HDS | 249 |
| 6.2. Procesos de Oxidación de sulfuros | 249 |
| 6.2.a. Introducción..... | 249 |
| 6.2.b. Oxidación Selectiva de difenisulfuro (DFS)..... | 250 |
| 6.2.b.I. Métodos para la Oxidación selectiva de sulfuros | 251 |
| 6.2.c. Desulfurización Oxidativa (ODS) | 252 |
| 6.2.c.I. Métodos para ODS | 252 |
| 6.2.d. Catalizadores para oxidación de sulfuros aromáticos..... | 253 |
| <u>REFERENCIAS: Capítulo 6</u> | <u>256</u> |

Capítulo 7:

CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE CATALIZADORES 260

| | |
|--|------------|
| 7.1. Caracterización de Catalizadores a base de heteropolianiones tipo Anderson soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$..... | 261 |
| 7.1.a. Preparación de Catalizadores a base de TeMo_6 y CoMo_6 soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. | 261 |
| 7.1.b. Catalizadores a base de RhMo_6 soportada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 264 |
| 7.1.b.I. Estudio de la Isoterma de adsorción de RhMo_6 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 264 |
| 7.1.b.II. Preparación de catalizadores a base de RhMo_6 y $(\text{Al}_{1-x}\text{Rh}_x)\text{Mo}_6$ soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 265 |
| 7.1.c. Obtención de los parámetros de adsorción de las Fases de Anderson soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 267 |
| 7.1.d. Caracterización espectroscópica de los catalizadores a base de fases de Anderson soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 271 |
| 7.1.d.I. Caracterización espectroscópica por DRS UV-visible..... | 271 |
| 7.1.d.II. Caracterización mediante Microanálisis Raman..... | 273 |
| 7.1.e. Caracterización mediante TPR | 275 |
| 7.2. Catalizadores a base de iso y heteropolianiones soportados sobre bentonita pura y modificada químicamente..... | 279 |
| 7.2.a. Preparación de los catalizadores | 279 |
| 7.2.b. Análisis por difracción de polvos por Rayos X: XRD | 280 |
| 7.2.c. Espectroscopía de Reflectancia Difusa, DRS | 282 |

| | |
|---|-------------------|
| 7.2.d. Funcionalización de bentonita pura y modificada químicamente para la adsorción de iso y heteropolianones | 283 |
| 7.3. Conclusiones parciales | 290 |
| <u>REFERENCIAS: Capítulo 7</u> | <u>292</u> |

Capítulo 8:

EVALUACIÓN CATALÍTICA 293

8.1. Procesos de Hidrotratamiento (HDT).....294

| | |
|--|-----|
| 8.1.a. Evaluación de fases Anderson $\text{TeMo}_6 + \text{CoMo}_6$ soportadas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizadores en hidrodesulfurización (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HYD) de ciclohexano | 294 |
|--|-----|

| | |
|---|-----|
| 8.1.b. Catalizadores a base de fases Anderson AlMo_6 , RhMo_6 y soluciones sólidas de ambas | 297 |
|---|-----|

8.2. Procesos de Oxidación selectiva y de oxi-desulfurización (ODS) de Sulfuros aromáticos300

| | |
|--|-----|
| 8.2.a. Catalizadores a base de “compositos” inorgánicos..... | 300 |
| 8.2.a.I. Oxidación selectiva de difenilsulfuro (DFS) a difenilsulfona (DFSO_2) | 301 |
| 8.2.a.II. Oxidación de dibenzotiofeno (DBT) a dibenzotiofenona (DBTO_2)..... | 307 |
| 8.2.a.III. Reutilización de los catalizadores en ODS | 311 |
| 8.2.b. Catalizadores en base a bentonita pura y modificada químicamente (PILC y PCHs)..... | 313 |
| 8.2.b.I. Oxidación selectiva de difenilsulfuro (DFS) a difenilsulfona (DFSO_2) | 314 |
| 8.2.b.II. Oxidación de dibenzotiofeno (DBT) a dibenzotiofenona (DBTO_2) | 319 |

8.3. Conclusiones parciales320

REFERENCIAS: Capítulo 8 **324**

PARTE V: CONCLUSIONES

Capítulo 9:

CONCLUSIONES 326

APÉNDICES

| | |
|---|------------|
| <u>APÉNDICE A:</u> Lista de Abreviaturas | 333 |
| <u>APÉNDICE B:</u> Estudio de la Capacidad de intercambio catiónico (CIC). | 335 |
| <u>APÉNDICE C:</u> Tabla Conversión | 342 |
| <u>Publicaciones:</u> | 343 |

Generalidades y objetivos:

Esta contribución comprende la tarea de investigación realizada para la obtención del título de Doctor de la Facultad de ciencias Exactas de la UNLP.

El estudio fue dirigido por las Dras. Carmen I. Cabello e Irma L. Botto, Profesores de la UNLP e investigadores de CIC y CONICET respectivamente.

El trabajo fue realizado a través de becas de investigación CIC y CONICET y desarrollado en el “Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. Jorge J. Ronco”, CINDECA y parcialmente en el ámbito del “Centro de Química Inorgánica Dr. Pedro J. Aymonino”, CEQUINOR.

Durante la realización de esta Tesis, se efectuaron actividades complementarias en la “Unité de Catalyse et de chimie du solide”, UCCS - UMR CNRS – Université des Sciences et Technologies de Lille, Francia y el “Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati” (ISMN) Sezione “Materiali inorganici e Catalisi Eterogenea” (M.I.C.E.), CNR-Università di Roma “La Sapienza”, Italia, mediante pasantías otorgadas en el marco de los convenios:

- MINCyT - ECOS Francia, Nro. A07E05, Denominado: “Diseño, Preparación y Caracterización de materiales catalíticos avanzados para procesos alternativos de desulfurización eco-compatible de combustibles”.
- “Cooperación Franco - Latinoamericano en Catálisis” (COFACAL), Tópico 1: “Sulfide catalysts and valorisation of heavy crude”.
- “Convenio CNR-CONICET”: “Preparación y caracterización de nuevos materiales inorgánicos de interés en catálisis heterogénea”

El trabajo aborda el estudio de sistemas oxídicos con potencialidad catalítica comprendiendo etapas de síntesis inorgánica, de caracterización fisicoquímica y de aplicación de los materiales obtenidos, siendo tanto de origen sintético como especies naturales modificadas, que signifiquen un aporte al conocimiento en el campo de

procesos catalíticos que involucren reacciones de interés petroquímico y de bajo impacto ambiental.

En primer lugar (Capítulo 1, 1er y 2da parte) se procedió a la descripción del estado de arte respecto a sistemas oxídicos condensados (iso y heteropolioxo aniones y cationes), su comportamiento estructural; los procesos de combinación que facilitan la generación de fases de mayor complejidad, sus propiedades específicas y las posibilidades de aplicación de dichas sustancias en diferentes áreas de la catálisis. Asimismo se hace referencia al empleo de sistemas condensados naturales y modificados químicamente, como posibles vehículos de especies activas que conduzcan a nuevos materiales de interés en la catálisis.

En el Capítulo 2 se hace mención a las técnicas de síntesis y caracterización fisicoquímica empleadas para el estudio de las especies obtenidas como precursores catalíticos, así como los catalizadores propiamente dichos. En este sentido se ha profundizado el estudio de diferentes fases tipo Anderson de fórmula general: $[XMo_6O_{24}H_6]^{n-}$ con $X = Co, Rh, Al, Te$, y su interacción con soportes como alúmina. De la misma manera se presentan también los resultados de la combinación de estos heteropolianiones con el isopolianión Al_{13} puro y sustituido con un metal activo (iso y heteropolianiones). Por otro lado, se analiza la interacción de iso y heteropolianiones en matrices de aluminosilicatos naturales funcionalizados por diferentes métodos.

En la misma sección experimental, se detallan los tests catalíticos utilizados considerando las propiedades de los materiales obtenidos.

En los Capítulos 3, 4 y 5, se presentan en forma detallada los resultados de caracterización de todos los materiales en estudio mediante la aplicación de diversas técnicas de análisis: difracción por Rayos X (XRD); espectroscópicas como vibracionales, de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) y Microanálisis Raman; Reflectancia Difusa por UV-visible (DRS); de Resonancia Magnética Nuclear (^{27}Al y ^{31}P -NMR); la estabilidad térmica en diferentes atmósferas (TG-DTA, TPR); morfológica por Microscopía de Barrido SEM-EDS y textural por el método BET, así como el análisis químico por diferentes técnicas como Absorción Atómica (AAS) y Plasma Inductivamente Acoplado (ICP.AES) para elementos mayoritarios y traza.

La tercera parte del trabajo (Capítulos 6, 7 y 8) comprende la evaluación catalítica de los materiales obtenidos en algunos procesos como: Hidrotratamiento de cortes livianos del petróleo (como hidrodeshulfurización de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno); reacciones “limpias” de oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfóxido/sulfona y de oxi-desulfurización de dibenzotiofeno.

En el capítulo de conclusiones se destacan los principales resultados, correlacionando las propiedades observadas para cada uno de los sistemas, con la performance catalítica. En particular el estudio de las propiedades moleculares ha contribuido a la optimización de aspectos relacionados a la síntesis y uso de materiales, que determinan la eficiencia de los mismos atendiendo a la presencia de la especie activa, su localización en una matriz inerte, así como las interacciones posibles, factores de importancia en otros potenciales sistemas con los que puedan relacionarse estructuralmente.

PARTE I:

MARCO TEÓRICO

Capítulo 1:

MARCO TEÓRICO DE LA QUÍMICA DE SISTEMAS OXÍDICOS:

I- Iso y heteropolioxocompuestos

**II- Estructuras complejas: por
combinación de Iso y**

Heteropolioxocompuestos

**III- Sistemas condensados de origen
natural: minerales de arcilla**

I

Iso y Heteropolioxocompuestos

La química en solución acuosa de iones metálicos de transición del grupo 5 o 6 en su máximo estado de oxidación (como por ejemplo: V(V), Nb(V), Ta(V), Mo (VI) y W(VI)) se caracteriza por presentar la formación de polioxometalatos [1] (POMs) formados por tres o más oxoaniones simples. Estas especies se generan por condensación de unidades oxídicas, de coordinación octaédrica, tetraédrica o piramidal de base cuadrada, adquiriendo estructuras de tamaño y forma definida. Las unidades se unen entre sí por átomos de oxígenos para formar una estructura tridimensional, que puede llegar a contener entre 20 y 30 centros metálicos.

1.1. Formación de especies condensadas: Oxolación y Olación

Los cationes metálicos con estado de oxidación superior a tres, en solución acuosa, sufren una secuencia de reacciones de hidrólisis, a medida que se va modificando el pH, generando entidades condensadas. En estas últimas, los cationes involucrados, se unen entre sí mediante diferentes tipos de enlaces por puente oxígeno (OH^- ó O^{2-}), como se muestra en la tabla 1-I.

Tabla 1-I: Cationes metálicos hidratados, oxoiones y óxidos poliméricos en función del pH [1].

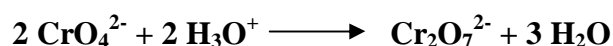
| ESPECIE | Ejemplo |
|--|---|
| Acuo-cación | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ |
| $\text{OH}^- \downarrow \uparrow \text{H}^+$ | |
| (Poli) Oxo/Hidroxo-cation | $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ |
| $\text{OH}^- \downarrow \uparrow \text{H}^+$ | |
| Oxidos/Hidróxidos | CrO_3 , $\text{MnO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ |
| $\text{OH}^- \downarrow \uparrow \text{H}^+$ | |
| Polioxo/Hidroxo-ión | $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ |
| $\text{OH}^- \downarrow \uparrow \text{H}^+$ | |
| Oxo/Hidroxoaniones | WO_4^{2-} , $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ |

La capacidad de un elemento para condensar o precipitar en solución, depende de su naturaleza y de las condiciones fisicoquímicas del medio [2]. De esta manera, los elementos más electropositivos, como los metales alcalinos y alcalinos-térreos, con bajo potencial iónico no forman óxidos hidratados, debido a que son demasiado grandes o poseen carga insuficiente para producir la ruptura de las moléculas de agua (solo forman iones hidratados).

Por otro lado, los elementos no metálicos más electronegativos de los grupos V al VII, tampoco forman óxidos hidratados. Si estos son disueltos, en medio acuoso, con un elevado estado de oxidación (alto potencial iónico) presentan la propiedad de atraer electrones de los oxígenos del agua generando una especie oxídica individual de carácter covalente y características fuertemente ácidas (oxoaniones). El carácter altamente electronegativo del átomo central y la fuerza del enlace con el oxígeno impide la unión entre los oxoaniones generados y la consiguiente aglomeración para dar polioxoaniones. Un ejemplo de este comportamiento es el S(VI). De hecho, la carga positiva en especies de este tipo, formando un hidrato hipotético “[$\text{S}(\text{H}_2\text{O})_4$] $^{6+}$ ”, es

removida inmediatamente por transferencia de protones, generándose una molécula neutra como el $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ o H_2SO_4 . En solución, éste fuerte ácido forma especies HSO_4^- o SO_4^{2-} [3].

Genéricamente, la adición de H_3O^+ reduce la carga negativa en oxoaniones del tipo MO_4^{n-} o MO_6^{n-} mediante la eliminación de H_2O (particularmente oxoaniones de elementos de transición). Así, el oxoanión mantiene su número de coordinación de 4 o 6 mediante la formación de enlaces $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ con otro oxoanión. Un ejemplo típico es la formación del ión dicromato a partir del ion cromato en soluciones ácidas.



La reacción ocurre a través de la protonación del CrO_4^{2-} a $\text{CrO}_3(\text{OH})^-$ o HCrO_4^- . Dos de estas unidades se unen mediante enlaces por puente de hidrógeno, formándose, por eliminación de agua, un puente oxígeno entre dos átomos metálicos. La estructura resultante consiste de dos tetraedros CrO_4 compartiendo un vértice. La condensación del Cr(VI), se detiene en el dímero.

Este proceso de condensación de unidades (oxoaniones sencillos), a través de la formación de puentes oxígeno, se denomina OXOLACION [4].

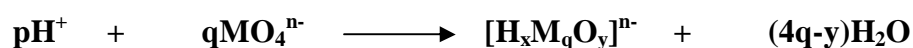
Contrariamente, el W(VI), con menor potencial iónico, no sólo puede formar iones condensados mucho mayores a un dímero, sino que también amplía la esfera de coordinación de las entidades individuales (pasando a coordinación octaédrica). Al acidificar una solución de WO_4^{2-} a $\text{pH}=4$ forma un isopolianión de simetría dodecaédrica $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Una acidificación aún mayor, lleva a la formación del óxido hidratado $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, el cual no tiene relación estructural con el polioxoanión [4].

1.2. Formación de isopolioxometalatos

Los elementos que, al igual que el W, son capaces de formar polioxocompuestos o intervienen en la formación de heteropolioxocompuestos son los metales de transición: V, Cr, Nb, Mo, Ta y los elementos representativos como B, Al, Si, P, S, Ge, As, Se y Sb. En general, es posible observar que se encuentra cierta concordancia entre los elementos que forman óxidos anfotéricos con aquellos que forman oxoaniones condensados. Sin embargo, estas especies pueden no presentar el mismo estado de oxidación. Generalmente los polioxoaniones se forman a partir del estado de oxidación correspondiente al óxido ácido [2].

1.2.a. Isopolianiones con elevado número de centros metálicos. “Oxolación”

Usualmente se encuentra una compleja relación entre el grado de polimerización de un anión, la concentración y el pH de la solución, de acuerdo a la siguiente ecuación general:



donde $p = 8q - 2y + x$ [1].

Desde el punto de vista estructural, los polioxoaniones están constituidos por tetraedros MO_4 compartiendo vértices o por octaedros MO_6 compartiendo aristas o vértices, unidos por puentes oxígeno. De esta manera se conforman estructuras tridimensionales de isopolioxoaniones como las indicadas en la figura 1-1 (a y b).

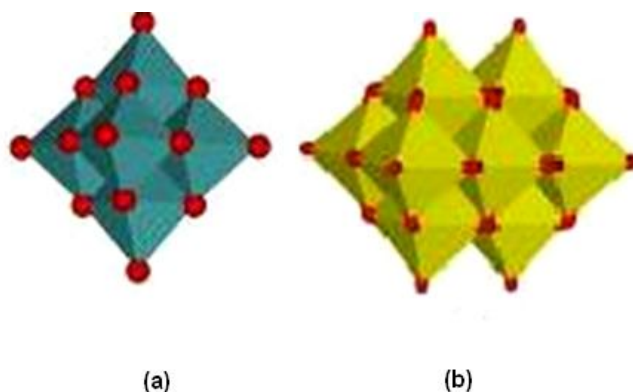


Figura 1-1: Representación de algunos isopolianiones (a) $[V_2W_4]^{4-}$ y (b) $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

La mayoría de las sales de los polioxoaniones, al igual que los óxidos metálicos, son insolubles o poseen una limitada química en solución acuosa. Sin embargo, existen excepciones como los heteropolianiones de los elementos de transición y algunos isopolianiones.

En general, estos complejos pueden ser representados por la fórmula general:



donde M, llamado *átomo addenda*, es usualmente molibdeno o wolframio y menos frecuentemente vanadio, niobio o tantalio, en sus mayores estados de oxidación (d^0 , d^1). En estos casos, cada anión polioxometálico se identifica estructuralmente, sobre la base de una coordinación *cuasi*-octaédrica del átomo metálico.

Los elementos que tienen capacidad para formar heteropoli e isopolianiones, son aquellos que poseen una combinación favorable de radio iónico, carga y capacidad para formar enlaces $d\pi-p\pi$ M – O. En el caso de los heteropolianiones, el heteroátomo (X) no presenta dicha restricción, habiéndose encontrado más de sesenta y cinco elementos entre todos los grupos de la Tabla Periódica (exceptuando los gases nobles) que actúan como heteroátomos [1].

Si se tiene en cuenta aquellas especies con diferente relación m/x (12, 11, 9, 6,...), con más de un tipo de heteroátomo y con mezcla de átomos *addenda*, el campo de los iso y heteropolianiones resulta muy extenso [5].

En función de las características de enlace, los iso y heteropolianiones forman una clase de compuestos única en su versatilidad topológica y electrónica, de suma importancia en muchas disciplinas. Estos compuestos han sido extensamente estudiados en un principio en la química del Mo (VI). Berzelius (1826) notó la formación de un compuesto amarillo cristalino, a partir de la reacción de molibdatos con fosfatos (o arseniatos), lo cual se conoce hoy en día como el heteropolianión fosfomolibdato, de fórmula $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, siendo el primer ejemplo de un heteropolianión. Marignac (1862) descubrió los primeros heteropolitungstatos. Pauling fue el primero en proponer una estructura basada en unidades de octaedros MO_6 , donde los mismos compartían vértices. Keggin (1933) fue quien reportó, en primera instancia, la estructura del $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mediante análisis de difracción de polvos por Rayos X. Evans (1948) presentó la estructura del $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ sugerida por Anderson, de quien toma su nombre [2].

1.2.a.I. Isopolianiones de estructura Lindqvist ($[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$)

Esta estructura es la de mayor simetría entre los isopolianiones. Consiste en la fusión de seis octaedros MO_6 , a través de los vértices. Se encuentra formada, como muestra la figura 1-2, por un átomo de oxígeno central enlazado a los seis centros metálicos. Presenta además 12 oxígenos puente, equivalentes entre sí, y 6 oxígenos terminales, también equivalentes entre sí. Presenta esta estructura el anión $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, igual que las especies isoestructurales como $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ y $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. Todos los centros metálicos presentan configuración electrónica d^0 , es decir, podemos considerar formalmente que son aniones totalmente oxidados. Pueden ser reducidos sin variar apenas su estructura molecular; por ejemplo el anión $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ [6].

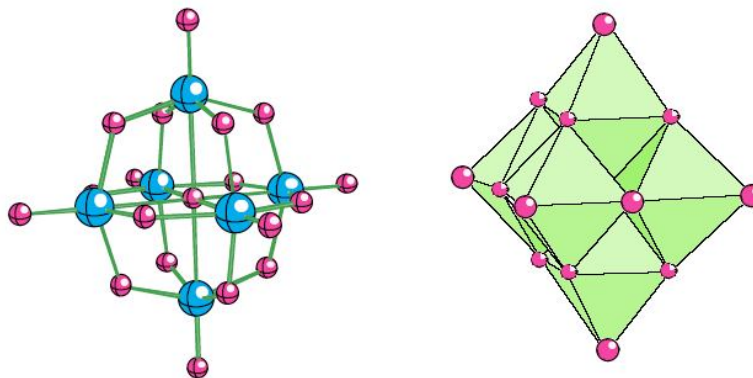


Figura 1-2: Representación de la Estructura Lindqvist, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ (Esferas azules: Mo, esferas rojas: O).

1.2.a.II. Otros isopolianiones

Otros ejemplos típicos son el heptamolibdato ($[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$), octamolibdato ($[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$), dodecatungstato y paratungstato.

Por otra parte, los polivanadatos dan una química muy variada. Pueden contener octaedros VO_6 , pirámides cuadradas VO_5 o tetraedros VO_4 , encontrándose de manera separada o formando mezclas. Como ejemplos podemos citar los decavanadatos ($[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, figura 1-3), polivanadatos ($[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$), etc. [6].

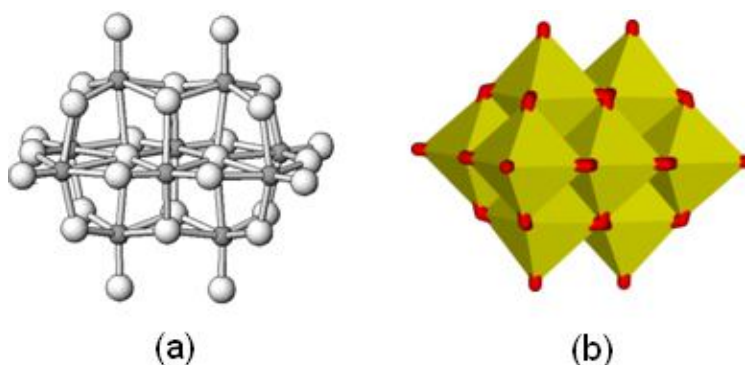


Figura 1-3: Representación del isopolianión polinuclear de vanadio: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$: (a) en forma atómica, (b) en forma poliédrica.

En particular, el ión decavanadato $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ [6] puede considerarse como resultado de la fusión de dos estructuras de Lindqvist, teniendo en común dos átomos de vanadio y cuatro de oxígeno. Consiste en un arreglo de diez octaedros VO_6 unidos por las aristas con simetría aproximada D_{2h} . Dichos octaedros se encuentran distorsionados para mantener la valencia de los enlaces con oxígenos puente y terminales. La longitud de enlace terminal es del orden de 1.60 Å en tanto que para el enlace V–O central se estima una distancia próxima 2.32 Å. Así, podemos encontrar siete clases distintas de enlaces V–O, como puede apreciarse en la figura 1-3. Es interesante mencionar que hay un tipo de oxígeno que posee una posición no equivalente en la estructura simple de Lindqvist, es un oxígeno triplemente enlazado a tres átomos de vanadio.

1.2.b. Isopolicaciones con elevado número de centros metálicos. “Olación”

En la preparación de hidróxidos de cationes metálicos a partir de soluciones acuosas, se pueden obtener diferentes especies condensadas: “clusters”, especies de estructura laminar con enlaces covalentes direccionales, fases no estequiométricas, óxidos hidratados y eventualmente óxidos. Las moléculas de agua, unidas por puente-hidrógeno, pueden encontrarse formando parte de la estructura, como así también coordinadas con el catión, dependiendo del potencial iónico de la especie catiónica. Algunos metales tienen la capacidad de formar pequeños polímeros: (a) $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (b) $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, (c) $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, (d) $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, como se observa en la figura 1-4. Cada estructura depende de la capacidad de los grupos OH^- , considerando que éste posee tres pares electrónicos libres, de actuar como bases de Lewis formando puentes con dos o tres iones metálicos [3].

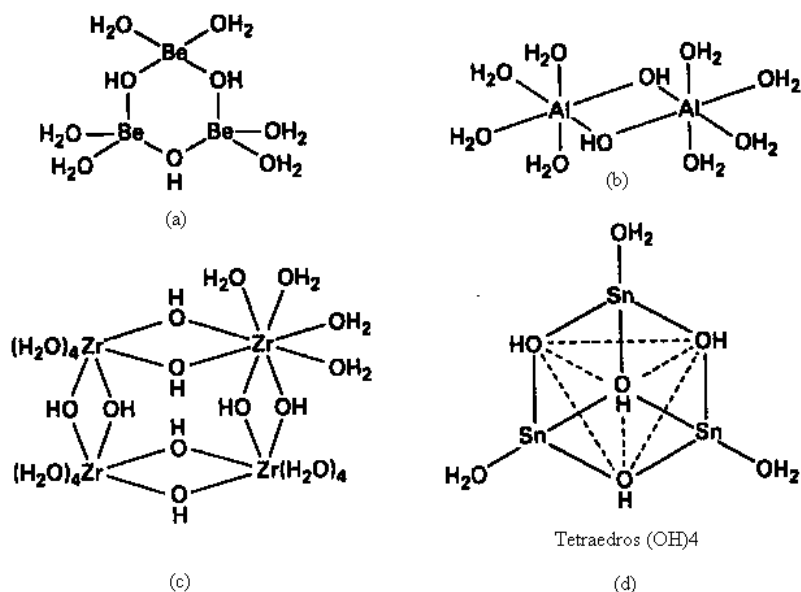


Figura 1-4: Hidroxocaciones poliméricas: (a) $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (b) $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, (c) $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, (d) $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$.

Cabe analizar, en detalle, el comportamiento del catión altamente cargado Al^{3+} , el cual en soluciones ácidas se encuentra hidratado por 6 moléculas de agua, como se muestra en la figura 1-5 (a), $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Cada molécula de agua de hidratación resulta unida por enlace puente-hidrógeno a otras moléculas.

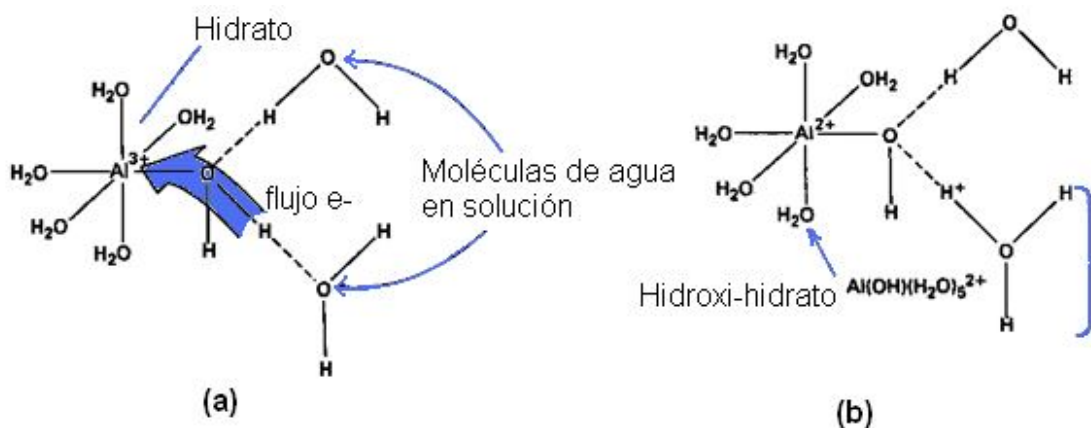


Figura 1-5: (a) Flujo de electrones y (b) flujo de protones para iones hidratados en solución acuosa.

Si se adiciona una base a la solución, los iones hidronio son removidos a través del equilibrio de K_w . Los átomos de hidrógeno del ion hidronio (figura 1-5) se unen a las moléculas de agua coordinadas al Al^{3+} favoreciendo la donación de electrones por parte del O (base de Lewis) hacia el Al^{3+} (ácido de Lewis), reforzándose el enlace Al-O (ó Al-OH) y debilitándose las uniones por puente de hidrógeno. De este modo, el ion hidratado Al^{3+} actúa como un ácido débil que está siendo neutralizado. Así, cuando se eliminan tres protones del ion hidratado, la especie que se forma no posee carga neta. La ausencia de repulsión electrostática “monopolar” permite a las moléculas de $Al(OH)_3(H_2O)_3$ aglomerarse a través de las unidades OH compartidas y enlaces de hidrógeno (las que pueden incluir moléculas de agua intermediarias), figura 1-6. Esta estructura, no presenta la simetría correspondiente a la de un sólido cristalino, ya que los enlaces por puente de H son débiles. Esto da lugar a aglomeraciones o distribuciones extremadamente blandas (*soft*) y amorfas. Si la fase así formada se filtra y se seca de alguna manera, se obtendrá un óxido estructural y estequiométricamente poco definido, con un contenido de agua variable, característico de óxidos hidratados [3].

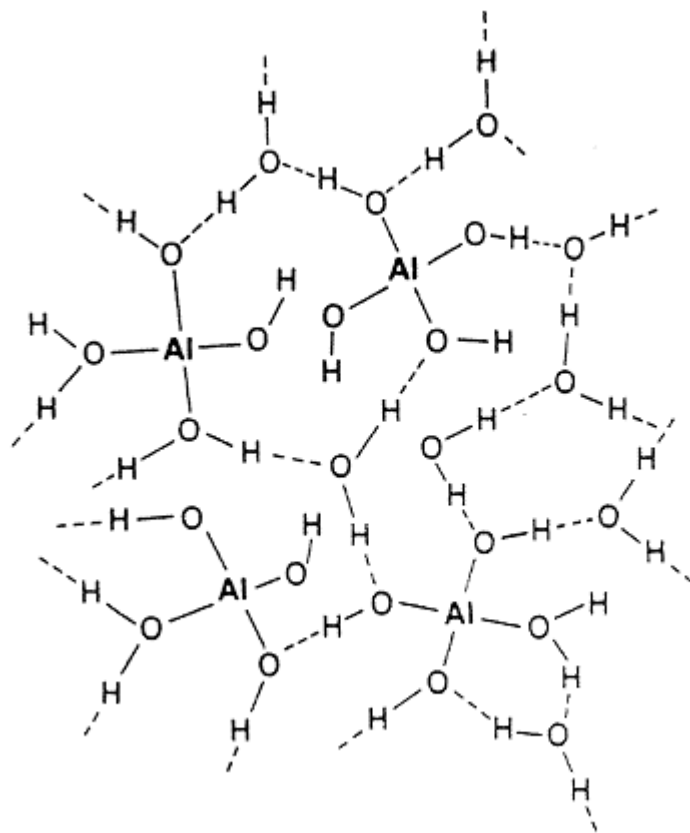
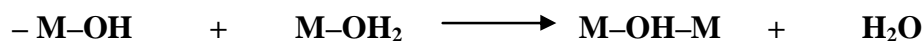


Figura 1-6: Enlaces puente de Hidrógeno en óxidos hidratados.

Este proceso de condensación de cationes para formar polioxocaciones se denomina OLACION. La misma, procede mediante la formación de puentes hidroxilo (OH) por un mecanismo de sustitución nucleofílica. El ligando OH, juega un rol importante como grupo entrante en la reacción de sustitución nucleofílica, sin experimentar cambio de coordinación en el paso de ligando terminal en el monómero, a ligando puente en la especie condensada. Este mecanismo, necesita la presencia de un grupo acuo (H_2O) disponible, a fin de que la formación del ligando no implique la desprotonación del OH. Esta reacción concierne a los complejos acuo-hidroxilo $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{N-h}]^{(z-h)+}$ ($h \leq z$) formados por elementos de mediano potencial iónico que por lo general poseen estado de oxidación ≤ 4 y se puede representar de acuerdo a la ecuación:



1.2.b.I. Estructura de polioxocaciones:

La estructura de las especies condensadas está condicionada por ciertos factores tales como:

- *El grado de hidrólisis, (h)* definido como el avance del proceso por el cual se forma un número progresivo de enlaces-puente OH.
- *La geometría del poliedro de coordinación*, limitando el modo de asociación de los poliedros según su capacidad de compartir vértices, aristas o caras.
- *La ciclización*. Estabiliza los puentes OH que unen vértices, los cuales se denominan $\mu_1, \mu_2 \dots \mu_n$ de acuerdo al número de centros metálicos a los que están unidos.

La condensación de complejos catiónicos acuo-hidroxilo $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{N-h}]^{(z-h)+}$ ($h < z$) es limitada, finalizando espontáneamente según las características del ión central, por lo que se obtiene un grado de condensación finito. Las especies solubles permanecen en forma de polioxocaciones, que son por lo general entidades de tamaños moleculares [4].

Es importante remarcar, el efecto del pH sobre la estabilidad de la estructura del polioxocación dado que por un proceso de alcalinización progresivo de la solución, cuando las condiciones de formación del hidróxido son satisfechas, se produce una transformación estructural.

En lo que respecta a los elementos trivalentes, la química en solución de sus polioxocaciones es complicada. A pesar de la analogía estructural entre sus óxidos e hidróxidos, M_2O_3 y $M(OH)_3$, el Cr(III), Al(III) y Fe(III) presentan un comportamiento en solución muy diferente, atribuido a las diferentes configuraciones electrónicas de los cationes (que determinan las variaciones que presentan los respectivos radios iónicos). En efecto el radio iónico del aluminio trivalente (tetraédrico 0.390 Å y octaédrico 0.535 Å) difiere de los correspondientes al Cr (III) y al Fe (III), especies gobernadas por la coordinación octaédrica (0.615 y 0.645 Å respectivamente). El polioxocación de Al(III) $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ identificado como Al_{13} conserva su estructura durante el proceso de alcalinización y floculación formando un sólido no organizado por precipitación rápida (fase amorfa). Las diferencias de tamaño mencionadas son responsables de la formación de una estructura muy particular de tipo Keggin (figura 1-7).

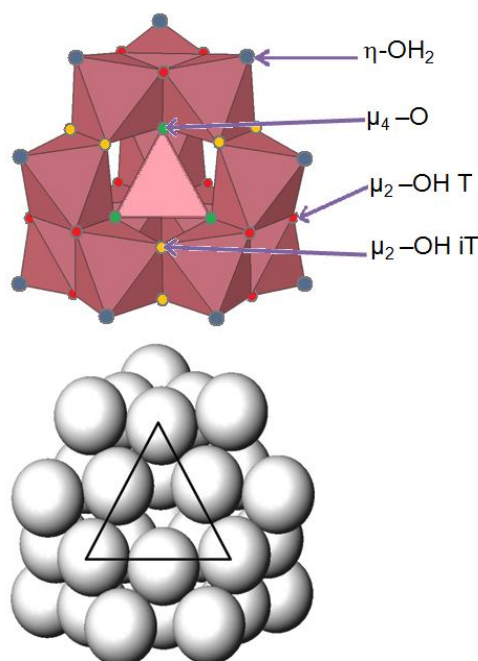


Figura 1-7: Representación del polioxocación $[AlO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ donde se indica la ubicación de las moléculas de H_2O y los puentes O y OH entre poliedros.

De acuerdo a la representación de la figura 1-7 doce octaedros AlO_6 , distribuidos en cuatro trímeros, rodean a un tetraedro central, AlO_4 [4].

En lo que respecta a las etapas que conducen a su formación, en primera instancia se forma un trímero de fórmula $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$, el cual debido a su geometría es el más apto para minimizar las repulsiones electrostáticas entre los cationes. En esta entidad, existe un puente $\mu_3\text{-OH}$ (como se observa en la figura 1-8), que establece tres uniones con el catión y la cuarta con un átomo de H. El Al(III), por su elevada relación carga/ radio = 6, polariza fuertemente al átomo de oxígeno del $\mu_3\text{-OH}$, generando una fuerte acidez que conduce a la pérdida del H^+ . De esta manera, el puente $\mu_3\text{-O}$ del trímero puede ahora actuar como ligando nucleofílico de un monómero $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Debido a razones estéricas, el Al(III) central no puede completar la configuración octaédrica con otros trímeros actuando finalmente como nucleófilo en la reacción con sólo cuatro trímeros y adoptando de esta manera una configuración tetraédrica. Finalmente, ocurre una condensación intramolecular por olación de los cuatro trímeros coordinados al Al central, eliminándose las moléculas de agua en posición *cis* (figura 1-8) [4].

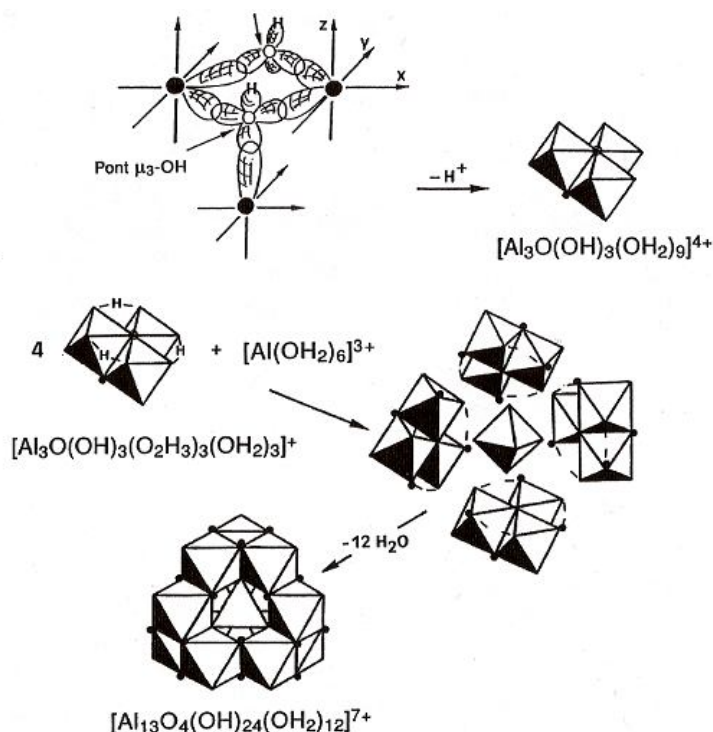
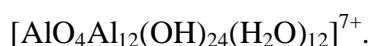


Figura 1-8: Esquema de reacción posible para la formación del polioxocación



1.3. Formación de heteropolianiones

Hasta ahora se hizo referencia a la formación de isopolioxocompuestos, enfatizando la descripción del polioxocación Al_{13} , dado que se utilizará en la etapa preparativa de este trabajo. En este caso la polimerización involucra un solo elemento metálico en combinación con el oxígeno. Sin embargo, si una solución contiene más de un tipo de oxoanión metálico, es posible la formación de heteropolianiones por condensación de los mismos. La mayoría de los heteropolianiones, de los cuales aquellos conteniendo molibdeno y tungsteno interesan en este trabajo de tesis doctoral, involucran la condensación de poliedros de simetría octaédrica MoO_6 o WO_6 , donde un heteroátomo se encuentra coordinado en el centro de la estructura como se observa en la figura 1-9.

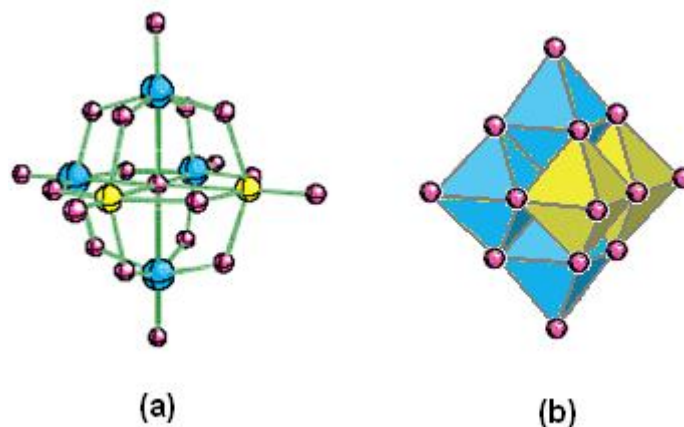


Figura 1-9: Representación de la estructura de los polioxometalatos: (a) cis- $[\text{M}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^n-$; (b) forma poliédrica.

Los iones más comunes que se incorporan como heteroátomos son P(V), Si(IV), Te(VI), Sn(IV), Co(III), I(VII), Ce(IV), Mn(IV), entre otros. La coordinación del átomo central puede ser tetraédrica, octaédrica e icosaédrica dependiendo de las características del elemento: $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$, $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ respectivamente. Los heteropolianiones más conocidos son los fosfotungstatos, silicotungstatos, heteropolimolibdatos y fosfomolibdatos [1, 2, 6].

Asimismo, y cumpliendo con las reglas de Pauling correspondientes, en un wolfrato o molibdato, uno o varios átomos metálicos pueden ser substituidos por elementos como Nb, V u otros. La posibilidad de sustitución da lugar a la formación de isómeros y a distintas clases de oxígenos puente según la geometría de condensación como se observa en la figura 1-9, para las especies: $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ ó $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ [6].

1.3.a. Heteropolianiones de estructura Anderson ($[\text{XM}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{n-}$)

Dado que uno de los sistemas de estudio para su aplicación catalítica contempla el empleo de heteropolianiones tipo Anderson, en este punto se describirá con mayor detalle los aspectos estructurales de los mismos. Básicamente, dichas fases están constituidas por seis octaedros MO_6 donde $\text{M} = \text{Mo}$ o W , los cuales se ubican en un mismo plano en torno a un átomo central, X que presenta también coordinación octaédrica. El átomo X puede presentar diferente estado de oxidación, por ej.: Te(VI) , Co(III) , Al(III) , Ni(II) , Cu(II) , etc. (figura 1-10). Cada octaedro MO_6 comparte una arista con alguno de sus dos vecinos MO_6 y un vértice con el octaedro XO_6 . Debido a esto, el octaedro XO_6 presenta una simetría D_{3d} . Estos aniones poseen además protones no ácidos que forman parte de la estructura exceptuando al compuesto de Te(VI) dado que este elemento presenta un mayor valor de potencial iónico (12.7) respecto a los demás heteroátomos (aprox. 6) [1,2, 6, 7].

En esta estructura podemos distinguir tres tipos de átomos de oxígeno diferentes:

- ✦ átomos de oxígeno compartidos por tres poliedros (el octaedro central correspondiente al heteroátomo y dos octaedros del anillo de poliedros de molibdeno).
- ✦ átomos de oxígeno compartiendo vértices de octaedros MO_6 .
- ✦ pares de átomos de oxígeno relacionados a un solo átomo metálico M (denominados oxígenos terminales).

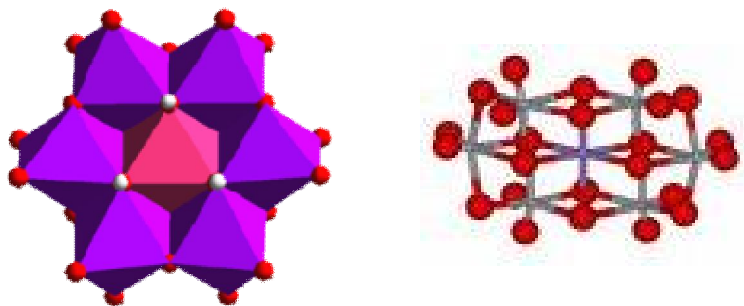


Figura 1-10: Estructura del heteropolianión tipo Anderson.

En el caso del heteroátomo Co, existe además de la fase de Anderson, una estructura molibdocobáltica dímica derivada de la misma. Este anión, se origina por la condensación de dos entidades $[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$, como consecuencia de la pérdida de una fracción molecular MoO_5 de cada una de ellas, generando una estructura donde los octaedros CoO_6 comparten una arista. La estructura de la especie $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$ ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$), se muestra en la figura 1-11 [8].

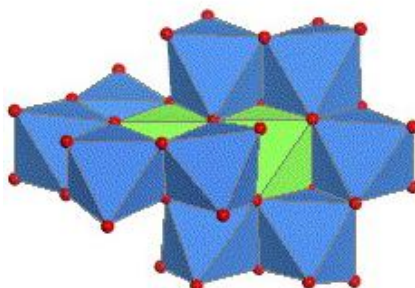


Figura 1-11: Estructura del heteropolianión $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$.

1.3.b. Heteropolianiones de estructura Keggin ($[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$)

En estos sistemas, donde la relación M/X es de 12, los octaedros MO_6 rodean un tetraedro XO_4 (figura 1-12). En particular, para esta relación, se encuentra una amplia variedad de isómeros, debido a la flexibilidad del tamaño del hueco central, pudiendo acomodar heteroátomos de tamaño considerablemente diferente: desde 0.50 Å (Al(III))

hasta 0.96 Å (Cu(II)) en el caso de heteroátomos metálicos, y desde 0.85 Å (B(III)) hasta 1.22 Å (Ge(IV)), para heteroátomos no metálicos. Los isómeros más conocidos se identifican como forma α (verdadera estructura Keggin) y tipo β (derivada de la primera).

Estos heteropolianiones presentan una alta simetría, T_d para el grupo central XO_4 . En esta estructura los octaedros se ubican formando cuatro triadas las cuales comparten aristas (agrupaciones trimetálicas M_3O_{13}). A su vez estas unidades se unen entre ellas a través de vértices [1]. De esta manera en una molécula Keggin podemos distinguir cuatro tipos de oxígenos diferentes [9, 10].

- átomos de O compartidos entre el tetraedro central y tres octaedros de una misma triada M_3O_{13} .
- átomos de O equivalentes comunes a los octaedros de dos grupos M_3O_{13} adyacentes.
- átomos de O equivalentes en un mismo grupo M_3O_{13} .
- átomos de O terminales, unidos a un solo átomo metálico, M.

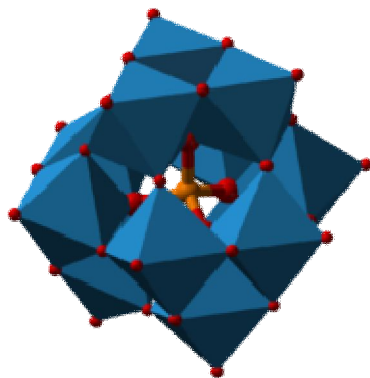


Figura 1-12: Estructura del heteropolianión Keggin (isómero α).

Se encuentran también iones derivados de la estructura Keggin, donde una o varias de las triadas de octaedros MO_6 han sido eliminadas, disminuyendo así su simetría. Estos polianiones donde se ha perdido un fragmento de la estructura se denominan “lacunares”. Entre ellos pueden mencionarse aniones tipo $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ o

$[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$ provenientes de estructuras Keggin en las que han sido eliminados uno o tres octaedros MO_6 adyacentes. Un ejemplo lo constituye el $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$, especie que, a su vez, puede formar dímeros [1, 3, 10].

En lo que respecta a los isómeros α y β de la serie Keggin, $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ el primero resulta más estable en solución acuosa, mientras que el segundo se estabiliza en mezclas de solventes orgánicos. El isómero- β se presenta cuando ocurre la rotación en 60° de una triada M_3O_{13} respecto a la posición inicial en el isómero- α , reduciéndose la simetría del anión desde T_d a C_{3v} . Cabe mencionar la existencia de otros isómeros que involucran la rotación en 60° de dos, tres o los cuatro grupos M_3O_{13} , denominados estructuras γ , δ , ϵ , respectivamente (figura 1-13) [6].

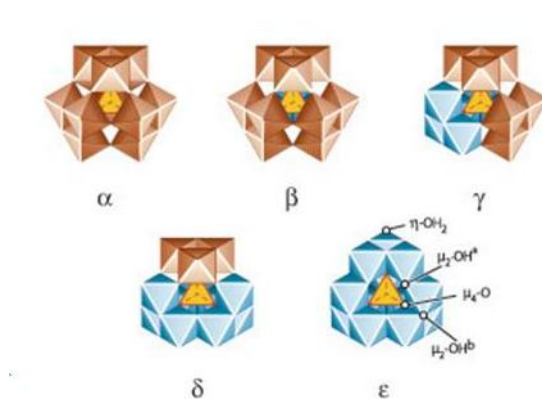


Figura 1-13: Representación esquemática de los distintos isómeros del heteropolianión tipo Keggin.

Es importante destacar que el isopolioxocación $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, de interés en esta Tesis, presenta la estructura del isómero- ϵ .

Con respecto a la estabilidad de los heteropolioxocompuestos, la naturaleza del átomo central es crítica para la estabilización de la estructura primaria. A medida que aumenta el tamaño del átomo central, más estable es la estructura del heteropolianión formado [6].

1.4. Métodos de síntesis

Los hetero e isopolianiones han sido preparados y aislados tanto en solución acuosa como no acuosa. En algunos casos, sales de polioxoaniones solubles en agua son preparadas a partir de mezclas fundidas, aunque generalmente dichos procesos generan un polioxoanión infinito o mezclas de óxidos estructurales que quedan excluidos de este análisis. No es posible tener un método sistemático de síntesis de todos los tipos de polioxoaniones existentes. A continuación se desarrolla una breve compilación sobre algunos métodos de síntesis de polioxoaniones [1].

1.4.a. Síntesis en solución acuosa

1.4.a.I. A partir de oxoaniones simples

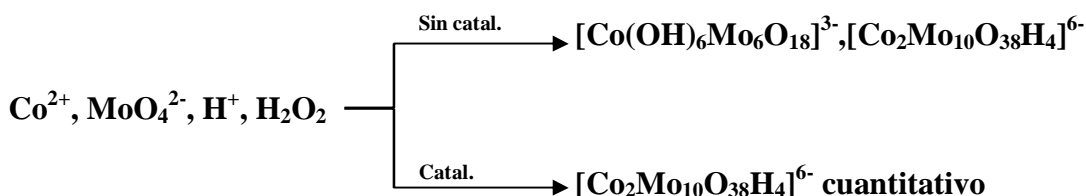
El método preparativo más utilizado es la simple acidificación de soluciones acuosas de los oxoaniones con los heteroátomos necesarios.



En estos casos, las constantes de equilibrio y las velocidades de formación son lo suficientemente grandes como para poder cristalizar las sales de los polianiones a partir de mezclas estequiométricas acidificadas de los componentes a temperatura ambiente. La estequiometría indicada en la ecuación de formación suele ser una buena guía para el diseño de una síntesis. Sin embargo, en muchos casos es necesario utilizar un exceso del heteroátomo y efectuar un cuidadoso control de la temperatura y/o del pH, como ejemplo:



También es importante la secuencia de adición de los reactivos. Asimismo, en ciertos casos se observan modificaciones en la formación de la especie final por el agregado de catalizadores. Ejemplo:



Generalmente la acidificación se realiza por adición de ácidos minerales comunes. En caso que deba evitarse la adición de otros aniones, se puede realizar una acidificación homogénea por oxidación electrolítica del solvente o por adición del anhídrido apropiado (V_2O_5 , MoO_3 , WO_3).

El aislamiento del polioxoanión a partir de la solución se lleva a cabo, generalmente por adición de exceso del contraión correspondiente, para lo cual suele utilizarse un metal alcalino, amonio o *tetra*-alquilamonio. Las sales de sodio o litio tienden a ser más solubles en solución acuosa que las correspondientes a cationes mayores. Las sales de guanidinio frecuentemente poseen apreciable coeficiente de solubilidad que ayudan a la recrystalización. Las sales de grandes cationes como el alquil-amonio, tetrabutilamonio, etc, usualmente son insolubles en agua, pero recrystalizables con solventes como acetonitrilo, nitrometano, acetona, etc.

Los ácidos libres de muchos polioxoaniones son lo suficientemente estables como para ser cristalizados a partir de solución acuosa. En esos casos el anión puede ser aislado de la mezcla de reacción por el método llamado “*etherate*”, descrito por primera vez en 1887.

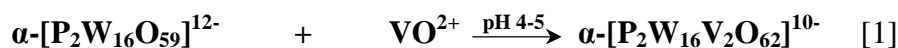
Los heteropoliácidos también han sido preparados por intercambio iónico y por precipitación con ácido sulfúrico [1].

1.4.a.II. A partir de otros polioxoaniones.

Un tipo importante de polioxoaniones son generados por adición de álcalis a los polioxoaniones ya preformados.



Estos iones se denominan “*lacunares*” debido al cambio en la relación O/metal por la pérdida de algunos poliedros de la estructura original. Los mismos pueden ser usados como material de partida en nuevos procesos de síntesis, para la obtención de heteropolianiones de mayor complejidad, como por ej.,



1.5. Aplicación de iso y heteropolianiones

La aplicación de los heteropolioxometalatos se basa principalmente en algunas de sus propiedades, como tamaño, masa, capacidad de transferencia/ “almacenamiento” de electrones/ protones, estabilidad térmica, labilidad de los oxígenos estructurales, alta acidez Brónsted de los ácidos correspondientes, etc. Una ventaja adicional, la constituye la posibilidad de separación de los heteropoliácidos y purificación por extracción con solventes orgánicos [2].

Es bien conocida la aplicación de muchos de estos sistemas en los más variados campos de las Ciencias:

- *La química Analítica y Clínica*, los polioxometalatos han sido ampliamente utilizados para la detección, separación y cuantificación de especies químicas, en base a propiedades de estos sistemas como el elevado peso molecular, capacidad redox con formación de especies coloreadas y capacidad de interacción química. En el área farmacéutica, estos sistemas han resultado de utilidad en la

coagulación de ciertas proteínas y la precipitación de moléculas orgánicas. Resultan también de interés en la formación de intermediarios en la preparación de drogas, pesticidas, etc.

- *En el campo de los conductores electrónicos y protónicos:* el interés se centra en que sus propiedades se mantienen tanto en estado cristalino como en solución. Esto es atribuido a la débil atracción de las estructuras condensadas hacia los contraiones y moléculas solvatadas. En particular, la capacidad de transferir protones/electrones es conservada en el estado cristalino, resultando así útiles como electrolitos sólidos en celdas de combustibles. Por ej. el 12-molibdofosfato de amonio es utilizado en forma de *pellets* en la fabricación de poliestireno, etc.

- *En Medicina han mostrado efectiva actividad antitumoral, antiviral y anti-retroviral.* La bioactividad observada in-vitro e in-vivo se relaciona con la inhibición de algunas funciones enzimáticas y se atribuye básicamente al tamaño iónico, a la capacidad de transferencia - reserva electrónica y estabilidad al pH fisiológico [2].

- *En el campo de la Catálisis y fotocatálisis* han merecido especial atención y en tal sentido son utilizados exitosamente en una serie de procesos tecnológicos, básicamente de oxidación y de catálisis ácida. Así, en el marco del objetivo propuesto en este trabajo de tesis doctoral, se ha focalizado la atención en la síntesis y caracterización de algunos isopoli y heteropolianiones de interés en procesos redox inherentes a la petroquímica y la química fina.

1.5.a. Antecedentes de la aplicación de HPOMs en procesos catalíticos

Atendiendo la información reportada en la bibliografía, a continuación se realiza una reseña de las posibilidades de uso de los HPOMs en el campo de la catálisis.

La presencia de centros redox reversibles hace que sean muy buenos sistemas catalíticos en oxidaciones, como por ej. la formación de ácidos carboxílicos a partir de los aldehídos correspondientes, la obtención de ácido metacrílico a partir de metacroleína en fase vapor y la oxidación de metano, entre otras [1, 2, 11].

En catálisis homogénea oxidativa los POMS han sido estudiados en procesos termo y fotoquímicos de dehidrogenación y evolución de H_2 de especies del tipo $R-COOH$, $R-CH_2OH$, etc. [1, 2]

Más allá de la amplia utilización en procesos catalíticos de oxidación, estos sistemas resultan excelentes sistemas para investigar algunos problemas fundamentales de la catálisis. Las superficies de los polioxometalatos pueden considerarse como modelos de óxidos metálicos. La actividad en la oxidación puede entenderse como la pérdida de átomos de oxígeno superficiales y la deslocalización de los electrones remanentes sobre los átomos metálicos, situación que es posible analizar en procesos de reacción en condiciones relativamente suaves [2, 11].

En catálisis ácida, la actividad de los heteropoliácidos, pueden relacionarse con el número de sitios ácidos presentes. Compuestos del tipo $H_x[XM_{12}O_{40}]$ (estructura tipo Keggin), actúan como ácidos fuertes. Esa característica se basa en las propiedades estructurales inherentes a la presencia de protones deslocalizados los que pueden ser intercambiados rápidamente con los protones de las moléculas de agua de cristalización (de la llamada estructura secundaria), y con los protones localizados en los enlaces con oxígeno μ_2 -puentes de los polioxoaniones. En solución acuosa, estos ácidos fuertes se encuentran completamente disociados. Aunque, los heteropoliácidos son económicamente menos convenientes que los ácidos minerales, como el H_2SO_4 o HCl , poseen ventajas respecto a los segundos dado que son no-volátiles, inodoros y térmicamente estables, pudiendo utilizarse tanto en catálisis heterogénea como homogénea como bulk o soportados en sistemas inertes como sílica-gel, carbón activado, etc. [2]. Actualmente, la principal aplicación catalítica de los heteropoliácidos, es la producción industrial de 2-propanol, 2-butanol y *tert*-butanol en fase líquida por hidratación de las correspondientes olefinas [2].



Dado que en estos sistemas los puentes oxo superficiales son considerados centros ácidos, el conocimiento de las estructuras electrónicas y de las densidades electrónicas es de suma importancia para comprender el comportamiento de los mismos en un proceso catalítico.

Algunas de las potenciales aplicaciones industriales más importantes en la actualidad, están dirigidas a reacciones de Hidrodesulfurización (HDS), Hidrodenitrificación (HDN) y Hidrodemetalación (HDM) de combustibles fósiles. En la mayoría de los casos los catalizadores a base de heteropolimolibdatos soportados, contienen, antes de la formación de la fase activa (la cual se promueve con elementos como Co o Ni), formas hexamolíblicas soportadas sobre alúmina y las formas promovidas contienen “Polimolibdato de Cobalto”. La actividad catalítica está relacionada al polimolibdato utilizado en la impregnación del soporte de alúmina [2].

1.5.a.I. Utilización de heteropolianiones en reacciones de hidrotratamiento

En los últimos años los heteropolioxometalatos de Mo y/o W han adquirido gran importancia en el área de la catálisis, mostrando elevada actividad en diversos procesos industriales [1, 11, 12]. El uso de estos compuestos como precursores de catalizadores heterogéneos es de interés ya que, comparado con otros sistemas, muestran ventajas principalmente relacionadas con su estructura. En efecto, los HPOMs, presentan un ordenamiento regular, que les facilita la combinación con diversos elementos metálicos asegurando la uniformidad en su interacción. Asimismo, la presencia de los heteroátomos propician propiedades redox y ácidas y la posibilidad de existencia de efectos sinérgicos durante los procesos catalíticos [13, 14]. Por otra parte, la solubilidad y conservación de la estructura en medio líquido aseguran una relación de metales bien definida.

En lo referente a los sistemas de interés en este trabajo de tesis, heteropolianiones con estructura tipo Anderson $[XM_6O_{24}H_6]^{n-}$ con $M = Mo, W$ y $X=Ni$ como catalizadores de procesos de HDS y HYD se ha observado que soportados en alúmina muestran mayor actividad catalítica que la presentada por los catalizadores convencionales tipo Ni-Mo y Ni-W [15]. Asimismo, en el grupo de investigación se han realizado estudios empleando específicamente fases del tipo mencionado y relacionadas con el objeto de analizar su potencialidad catalítica [13, 14, 17, 18].

Por consiguiente, parte de la labor realizada en el presente trabajo comprende la continuación de la investigación relacionada con el diseño, síntesis y aplicación de

catalizadores en base al empleo de fases de Anderson, la cual se inició en nuestros laboratorios a fines de la década del noventa. A tal fin se ha trabajado con HPOMs conteniendo diferentes heteroátomos (Co(III), Te(VI), Al(III) y Rh(III), soportados en γ -Al₂O₃ así como generados de la interacción con heteropolicationes que conducen a fases oxídicas ricas en aluminio relacionadas estructuralmente con las especies tipo Anderson.

II

Estructuras complejas: por combinación de Iso y Heteropolioxocompuestos

1.1. “Compositos” Inorgánicos: Características

En el marco del estudio realizado, se ha abordado la síntesis de nuevos materiales dentro de los denominados “inorgánic composites” de potencial aplicación en el campo de la catálisis. Genéricamente, son generados por la agregación de “clusters” ó moléculas de elevada complejidad, que preservando su identidad, forman bloques con un ordenamiento de corto o mediano alcance. Dichos sólidos, se sintetizan usualmente mediante la utilización de compuestos orgánicos u organometálicos que se combinan con los “clusters” metálicos, formando puentes de hidrógeno de diferente magnitud. Recientemente se ha comenzado a ensayar la síntesis a partir de sales inorgánicas, evitando las etapas que incluyen el uso de solventes orgánicos de impacto negativo en el medio ambiente. El proceso se lleva a cabo mediante la aplicación de isopolioxometalatos. En tal sentido, *Ho Son y col.* [19-21] reportaron la síntesis de la fase $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]_2(\text{OH}) \cdot 29.5\text{H}_2\text{O}$ en forma cristalina, mediante la reacción entre el polioxocación Al_{13} y heptamolibdato de amonio (HMA) [19] que denominaremos Al_{13} -HMA. Durante el proceso de síntesis se lleva a cabo un reordenamiento estructural que genera el “cluster” tipo Anderson de composición $[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ (AlMo_6) el que, integrado a la estructura, mantiene su identidad.

Es conocido que el polioxocación Al_{13} es una especie utilizada ampliamente para el pilareado de arcillas [22] y que dicho proceso genera un material térmicamente estable, con buena superficie específica, espacios interlaminares y poros de dimensiones moleculares, de gran aplicación en el campo de la catálisis. Por otro lado los heteropolimolibdatos y/o tungstatos de estructura tipo Anderson poseen propiedades estructurales, térmicas y redox que los convierten en precursores oxídicos bi o trimetálicos de utilidad en la preparación de catalizadores para diversos procesos [13].

Dada la variedad de fases de Anderson estudiadas en nuestro laboratorio [17], se decidió realizar ensayos de síntesis similares al reportado por *Ho Son y col.* reemplazando el HMA por iso y heteropolimolibdatos y tungstatos en solución (en forma de sal de amonio o sódica), para su combinación con el polioxocación Al_{13} . De esta forma, se procedió a la síntesis y caracterización de especies combinadas a partir del polioxocación Al_{13} y heteropolianiones como: AlMo_6 , CrMo_6 , CoMo_6 , RhMo_6 ,

$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, VMo_6 , $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, V_2W_4 , $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ y PW_9O_{34} , así como otros polioxoaniones relacionados cuya fórmula se indica en el Apéndice A.

En la figura 1-14 se observa la estructura del Al_{13} -HMA que se ha utilizado como material de referencia [19]. El “composito” está constituido por polioxocaciones Al_{13} y por dos clases de unidades tipo Anderson (AlMo_6 -I y AlMo_6 -II respectivamente) las que son químicamente idénticas pero cristalográficamente diferentes, conformando una estructura tridimensional con canales y poros.

En la figura 1-14 se observa que cada polioxocación Al_{13} tipo Keggin (en blanco) está rodeado por tres unidades (XMo_6 -I) (color amarillo con el heteroátomo X(III) en color azul). Este ordenamiento se extiende paralelo al plano cristalográfico bc de la celda unidad monoclinica. Asimismo las unidades AlMo_6 -II (color verde con el heteroátomo en color rojo) pilarean los ordenamientos paralelos al plano bc . De esta manera la estructura presenta dos tipos de canales o “corredores” paralelos a dicho plano: uno más pequeño con una sección de $3.1 \times 5.9 \text{ \AA}^2$ y otro mayor de $6.2 \times 3.9 \text{ \AA}^2$ ambos comparables a los observados en una zeolita (figura 1-14).

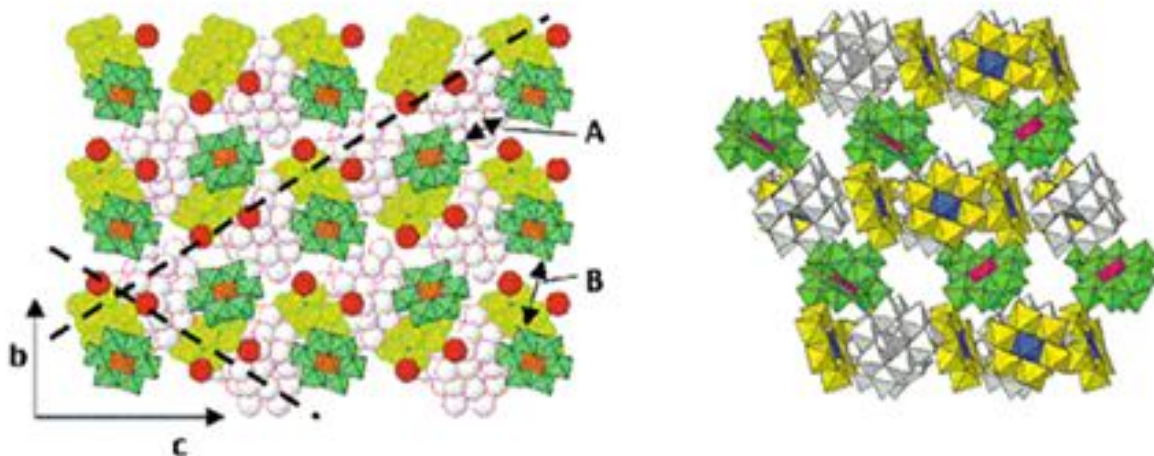


Figura 1-14: Representación tridimensional de la estructura del compuesto Al_{13} - $[\text{AlMo}_6]_2(\text{OH}) \cdot 29\text{H}_2\text{O}$. Los anillos planares amarillos y verdes representan los dos tipos cristalográficos de Anderson AlMo_6 -I y AlMo_6 -II respectivamente. Las unidades AlO_6 de ambos tipos se han coloreado de azul y rojo respectivamente. Los grupos Al_{13} se encuentran en color blanco.

También se ha intentado la preparación de compuestos conteniendo el heteropolianión derivado de la fase Anderson, $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$ ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$).

Otras fases relacionadas: “compositos” sintetizados conteniendo la fase octaédrica tipo Lindqvist $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ (o Mo) ($\text{V}_2\text{W}/\text{Mo}_4$), conducen a la especie $[\epsilon\text{-AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]_3(\text{OH})_{2.27}\text{H}_2\text{O}$ reportada en la literatura y constituida por un empaquetamiento regular de los iones del cluster V_2W_4 de configuración octaédrica O_h . Como se muestra en la figura 1-15 A. La posiciones de los átomos metálicos están ocupadas en 1/3 por los átomos de V(V) y en 2/3 por los átomos de W(VI) (ó Mo).

Estructuralmente el “composito” $\text{Al}_{13}\text{-V}_2\text{W}_4$, consiste en unidades estructurales conformadas por anillos hexagonales conteniendo seis unidades Al_{13} y seis unidades V_2W_4 que se extienden a lo largo del plano *ab* formando una red laminar de tipo “panal de abeja”, como puede observarse en la figura 1-15 B. El polioxocación Al_{13} se encuentra condensado mediante tres de sus cuatro caras a tres unidades V_2W_4 que forman los lados del hexágono de la red de “panal de abeja”. Los aniones V_2W_4 se unen al polioxocación de Al_{13} mediante las caras planas del tetraedro. Cada par de caras del poliedro se encuentra unido por seis enlaces de hidrógeno, formados entre los O del ligando V_2W_4 y los OH del Al_{13} , cuya distancia de enlace oscila entre 2.75 y 2.96 Å, como se muestra en la figura 1-15 C. Por otra parte, mientras que en el plano se forma una estructura tipo “panal de abejas”, en dirección perpendicular (*c*), los planos se superponen mediante interacciones puente de hidrógeno (figura 4-15 D) [23].

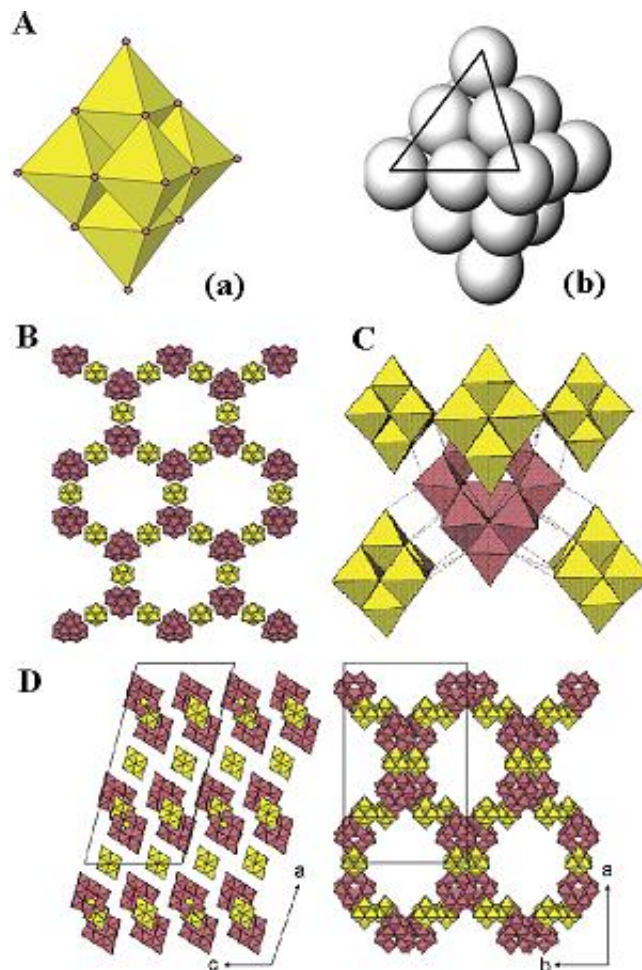


Figura 1-15: Representación esquemática estructural de: A) V_2W_4 (ó Mo): (a) en forma poliédrica y (b) “space-filling”; B) plano ab de la estructura laminar tipo “panal de abeja” del “composito” $Al_{13}-V_2W_4$; C) uniones puente de hidrógeno en la formación del “composito”; D) estructura a lo largo de las direcciones: (a) $[010]$ y (b) $[001]$ (Al_{13} : rosado, V_2W_4 : amarillo).

Asimismo se abordó el estudio de la fase conteniendo el isopolianión metatungstato, $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ (W_{12}), $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}](\text{OH}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (ó $24\text{H}_2\text{O}$) ($\text{Al}_{13}\text{-W}_{12}$). El W_{12} posee estructura tipo Keggin de simetría O_h , formada por triadas W_3O_{13} que comparten vértices, como muestra la figura 1-16 A. El centro tetraédrico del polioxoanión está ocupado por dos átomos de H. Las unidades Al_{13} y W_{12} se unen entre sí de dos maneras posibles [24].

En la estructura (I) (figura 1-16 B (a y b)) se representan tres enlaces puente de hidrógeno entre la especie Al_{13} y el W_{12} , existiendo 12 uniones de este tipo en total (unión cuadrada planar). Esta estructura presenta poros interconectados. En la estructura (II) (figura 1-16 B (c y d)) cada W_{12} posee cuatro unidades Al_{13} cercanas en un arreglo tetraédrico con el doble de enlaces puente de hidrógeno entre iones. Esta estructura presenta canales tridimensionales interconectados a lo largo de las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$. Ambas estructuras pueden ser consideradas como isómeros, con diferente empaquetamiento de los iones. La estructura (I) se forma en primera instancia (etapa cinéticamente favorecida). La segunda es más estable termodinámicamente y ha sido observada luego de que los cristales permanezcan en las aguas madres por un periodo de tiempo. Esta diferencia puede ser asignada al mayor número de enlaces puentes de hidrógeno en el segundo caso [25].

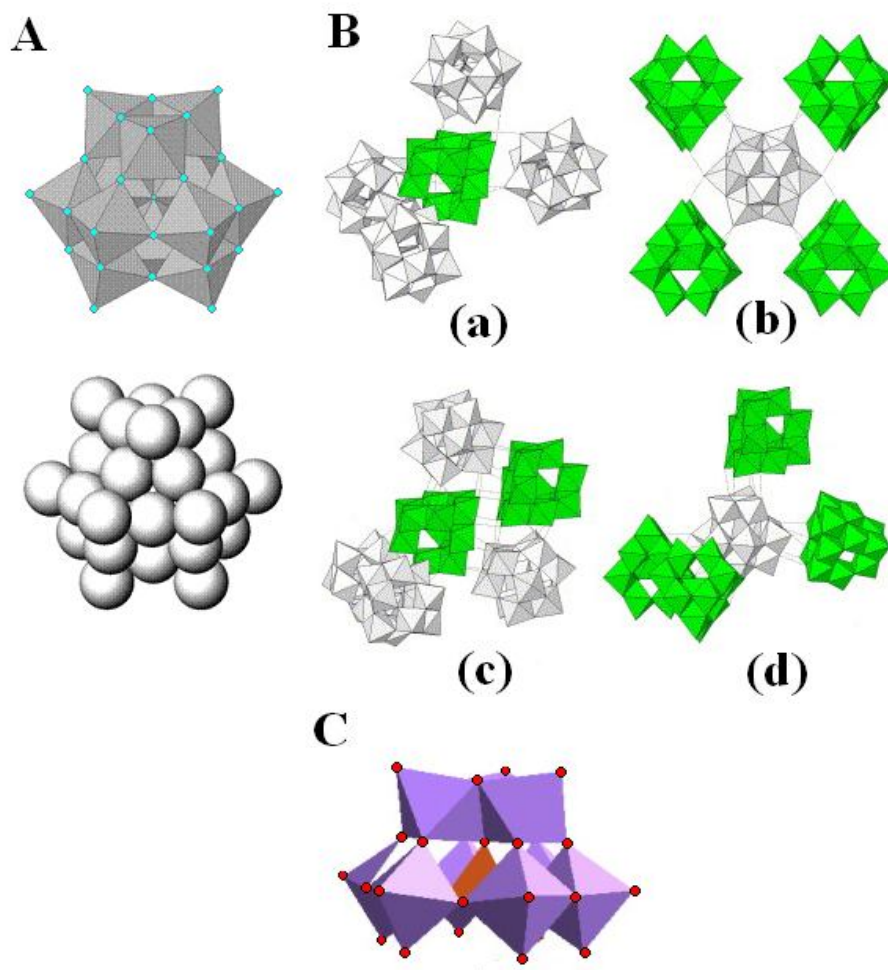


Figura 1-16: Representación esquemática de la fase Al_{13} - W_{12} : A) Anión W_{12} tipo α -Keggin; B) (a) Arreglo de cuatro W_{12} (gris) alrededor del catión Al_{13} (verde) en la estructura (I), en líneas punteadas se representan los enlaces puente de hidrógeno, (b) Arreglo cuadrado planar de Al_{13} alrededor del W_{12} (I), (c) Arreglo tetraédrico de cuatro W_{12} entorno al Al_{13} en la estructura (II), (d) Arreglo de cuatro Al_{13} en torno al W_{12} en la estructura (II); C) Anión PW_9 derivado estructural del W_{12} α -Keggin.

Finalmente se ha procedido a la síntesis del $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}][PW_9O_{34}](Na,H)_2 \cdot nH_2O$, (Al_{13} - PW_9 , figura 1-16 C). El polioxoanión, $[PW_9O_{34}]^{-9}$ (PW_9) es un derivado estructural del W_{12} tipo Keggin en el que se perdió una triada de octaedros de los 12 que conforman cada unidad estructural, formándose un heteropolianión de simetría C_{3v} .

III

Sistemas condensados de origen natural: minerales de arcilla

III. Aspectos generales de los sistemas condensados naturales

En la corteza terrestre, el silicio ocupa el segundo lugar en abundancia, después del oxígeno. De esa forma, encontramos entre los componentes mayoritarios de la misma al oxígeno (46 %), silicio (27 %) y aluminio (8 %), y en menores proporciones encontramos elementos metálicos como Fe (~5 %), Mg (~2 %), Ca (~4 %), Na (2-3 %), K (2-3 %) entre otros.

En la naturaleza, el silicio se encuentra mayoritariamente formando silicatos que se forman a partir de unidades tetraédricas SiO_4 .

Se encuentra además, que en dichas unidades estructurales SiO_4 , el Si puede ser reemplazado por Al(III) debido a que ambas especies son de tamaños similares en coordinación tetraédrica, $r_{\text{Al(III)tetraédrico}} = 0.39 \text{ \AA}$ y $r_{\text{Si(IV)tetraédrico}} = 0.26 \text{ \AA}$ [26] y por el carácter polarizante de las mismas en un entorno oxídico (valores de $\rho = r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$ de 0.29 y 0.20 \AA respectivamente). Dicha sustitución se encuentra siempre acompañada por un ajuste composicional y eventualmente estructural con el fin de mantener la neutralidad eléctrica (incorporación de iones positivos de pequeña carga y gran tamaño, fundamentalmente elementos alcalinos y alcalinotérreos).

Es sabido que el Al puede presentar también coordinación octaédrica, ya que el Al_{oct} presenta un radio iónico de 0.535 \AA que incrementa el valor de la relación ρ (~0.39) al límite de la región de estabilidad para un entorno oxídico en dicha coordinación.

La longitud del enlace Si–O es del orden de 1.64 \AA , siendo la del enlace Al–O ligeramente mayor (1.75 \AA), lo que genera distorsiones permitidas en la simetría tetraédrica ideal T_d . El grado de la deformación está limitado por la imposibilidad estructural de encontrar dos tetraedros AlO_4 adyacentes, situación geométrica y energéticamente desfavorable.

En general, la complejidad estructural de los silicatos se incrementa paulatinamente por efecto de la condensación siendo las estructuras más simples

aquellas que resultan de la presencia de iones discretos SiO_4^{4-} . El proceso de condensación se ve facilitado por la distribución espacial sp^3 de la unidad estructural y procede a través de la compartición de átomos de oxígeno de los vértices del tetraedro, llevando a relaciones O/Si cada vez más bajas. En el tetraedro aislado se observa la mayor relación O/Si, coincidente con la coordinación de mayor simetría puntual.

✦ Si se comparte uno solo de los átomos de oxígeno, entre dos tetraedros SiO_4 , se genera la especie pirosilicato o disilicato ($[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$): relación O/Si = 3.5.

✦ Si se comparten dos átomos de oxígeno de todos y cada uno de los tetraedros de silicio, resultan estructuras de anillos cerrados o cadenas infinitas del tipo $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$: relación O/Si ~3, etc.

✦ Si se comparten tres vértices de cada tetraedro se generan capas de composición $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$, con una relación elemental O/Si del orden de 2.5. En este grupo, se encuentran comprendidos los minerales arcillosos estudiados en el marco de esta tesis.

✦ Si todos los vértices de cada uno de los tetraedros SiO_4 , se comparten, esto conduce a redes tridimensionales infinitas, como por ejemplo en el caso de los feldespatos y las zeolitas.

1.2. Minerales de Arcillas

Arcillas:

► Desde el punto de vista mineralógico, el término engloba a un grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano (inferior a $2\ \mu\text{m}$).

► Desde el punto de vista petrológico la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. Para un sedimentólogo, arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano inferior a $2\ \mu\text{m}$.

► Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones tecnológicas.

Por consiguiente todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran con la granulometría adecuada, incluyendo minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldspatos, etc.) que pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los $2\ \mu\text{m}$ [27].

En el marco de esta tesis se estudiarán aluminosilicatos de este tipo para la preparación de catalizadores, razón por la que se detallan algunos aspectos de los mismos.

En lo que respecta al tipo de silicatos laminares se pueden reconocer dos tipos básicos de bloques de construcción, uno correspondiente a capas de tetraedros TO_4 (compartiendo tres vértices) y el otro a capas de octaedros unidos por aristas formados por átomos metálicos coordinados a átomos de O ó iones OH, en los que no participa el elemento silicio. Las posibles modificaciones estructurales que permiten estas estructuras, están referidas casi exclusivamente a la forma en que cada capa básica participa en la estructura de la red cristalina. La figura 1-17 muestra la combinación de capas tetra y octaédricas.

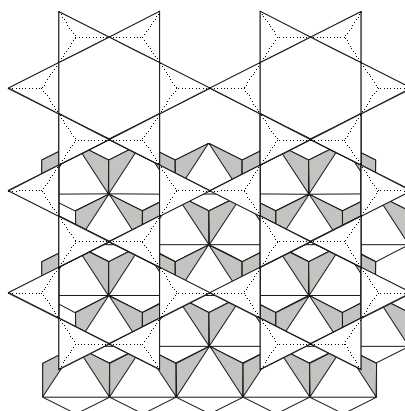


Figura 1-17: Vista superior de capas tetra y octaédricas adyacentes.

Considerando que la carga de la capa octaédrica debe ser positiva, el balance total de carga para la combinación capa tetraédrica-capas octaédricas es idealmente cero. Así se presenta cuando los sitios octaédricos se encuentran ocupados total o parcialmente, dependiendo de la carga de los iones en coordinación seis. Teniendo en cuenta la disposición como anillo hexagonal de tetraedros, típico de las arcillas, la carga neta del mismo, según las reglas de Pauling resulta ser 6. Dado que es posible ubicar tres octaedros por cada anillo hexagonal de tetraedros, el balance se alcanza con la incorporación de tres cationes divalentes ($+2 \times 3$). Esa disposición estructural se denomina “tri-octaédrica”. Contrariamente, cuando el catión en posición octaédrica es trivalente, solamente dos tercios de las posiciones octaédricas se encuentran ocupados ($+3 \times 2$), denominándose capa “di-octaédrica”. Esta última distribución produce una mayor distorsión de la simetría local.

Las estructuras laminares también se ven afectadas por las diferentes formas que surgen del apilamiento de esas dos estructuras básicas. Sin embargo, deben mantenerse las restricciones impuestas por la regla de relación de radios para permitir la ocupación de un hueco octaédrico. Esto se ve favorecido por valores de ρ ligeramente superiores a 0.40, de modo que el Al(III) es el catión que puede presentar una dualidad de coordinación. Así, los tamaños iónicos de las especies octaédricas deben encontrarse en el rango entre 0.53 y 0.70 Å: como el Fe(III) es 0.55 y 0.64 Å (de bajo y alto espín), el Fe(II) 0.61 y 0.78 Å (bajo y alto espín respectivamente), el Mg(II) 0.72 Å.

De esta manera la posibilidad de sustitución (Si-Al en la capa tetraédrica y de cationes di y trivalentes en posición octaédrica) impone nuevas restricciones a la formación de estructuras laminares que usualmente se presentan en la naturaleza.

1.2.a. Clasificación de los Silicatos Laminares

La clasificación de silicatos laminares puede analizarse desde la forma de apilamiento de las capas tetra y octaédricas así como de sus ubicaciones relativas. La repetición de láminas define el plano basal (001) de la celda unitaria y es este espaciado el utilizado para identificar el tipo de especie laminar. Sobre la base del apilamiento es

posible establecer la presencia de tres tipos de silicatos laminares, los que se esquematizan en la figura 1-18.

- ✦ Silicatos Laminares 1:1
- ✦ Silicatos Laminares 2:1
- ✦ Silicatos Laminares 2:1:1

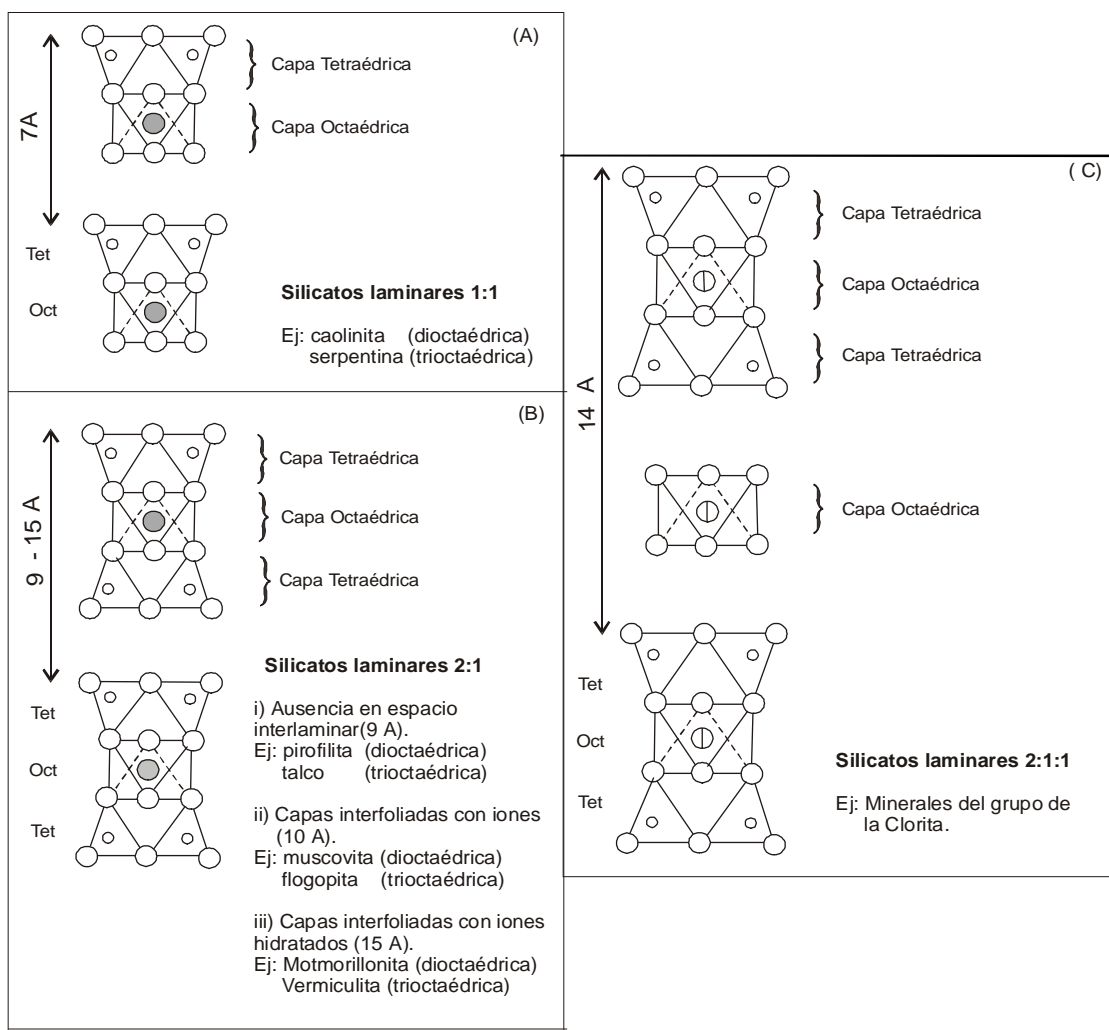


Figura 1-18: Representación esquemática de los diferentes Silicatos Laminares.

A) Silicatos Laminares 1:1

Surgen de la combinación de una lámina tetraédrica con una octaédrica, que deja un bloque de tipo T–O. El balance de carga en este caso es nulo. Surge de la combinación de la capa de tetraedros $[(\text{Si}_2\text{O}_5)_3]^{6-}$ con una de octaedros de Al(III) donde se ocupan 2/3 de los huecos de coordinación seis (o la totalidad en el caso de incorporación de Mg o Fe (II)). Las fuerzas de atracción entre bloques neutros (T–O)(T–O) son muy débiles (fuerzas de van der Waals). El mineral de arcilla más simple que representa a este grupo es la caolinita (presencia de capas dioctaédricas), donde, desde un punto de vista ideal, el Si queda confinado a los sitios tetraédricos y el Al a los octaédricos.

B) Silicatos Laminares 2:1

Surge de la combinación entre dos capas tetraédricas y una octaédrica: T–O–T, figuras 1-18 y 19. La repetición de esta combinación, extendida en dos dimensiones, puede dar lugar a diferentes tipos de especies laminares, según se observe la ausencia de material intercapa o se puedan albergar cationes grandes entre capas, ya sean anhidros o hidratados. La incorporación de dichos cationes ocurre para mantener la neutralidad eléctrica cuando las sustituciones, tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica así lo requieran. Las características mencionadas permiten la siguiente subdivisión:

- Ausencia de material en espacio interlaminar.
- Capas cargadas interfoliadas con iones.
- Capas interfoliadas con iones hidratados.

C) Silicatos Laminares 2:1:1

Se originan por la intercalación de capas octaédricas (tipo brucita $\text{Mg}_2(\text{OH})_4$) entre grupos laminares 2:1 (T–O–T), a modo de sandwich del tipo (T–O–T) (O) (T–O–T), como es observado en las cloritas donde existe alternancia de capas cargadas negativamente con capas cargadas positivamente (generadas por la sustitución de Mg por Al en la capa de brucita $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, con una composición tipo $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6^+$). Esto da lugar a la presencia de “iones bidimensionales infinitos” de cargas opuestas.

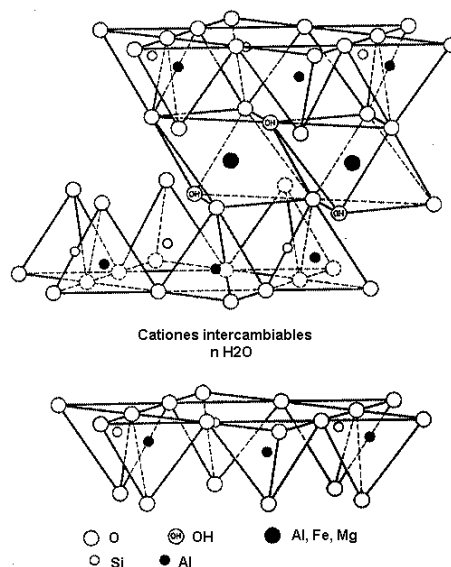


Figura 1-19: Estructura de una especie representativa de alúmino silicato 2:1.

1.3. Breve comentario sobre la génesis del mineral

La alteración y el tratamiento hidrotérmico de ceniza y/o vidrio volcánicos dirigió la formación de los minerales arcillosos, entre ellos las **bentonitas**. Estas contienen, por lo general más del 75 % de montmorillonita. Su nombre se debe a que este material fue descubierto por primera vez en 1847, cerca de Montmorillon (Francia).

Las bentonitas se caracterizan por una alta capacidad de adsorción, intercambio iónico, capacidad de expansión y por exfoliación presentando propiedades reológicas (tixotropía).

Por tal motivo, las bentonitas son ampliamente utilizadas en diversas disciplinas: perforaciones petroleras, fundición, cerámica, pintura, industria farmacéutica, como decolorantes, etc. Para muchas aplicaciones técnicas, la bentonita en bruto debe ser adaptada convenientemente a las necesidades de su uso (activación). De esta manera, las bentonitas cálcicas (las más frecuentes) son transformadas en sódicas por el tratamiento

con soda cáustica, las cuales se caracterizan por poseer una mayor capacidad de expansión. La activación con ácidos como el ácido clorhídrico aumenta la porosidad periférica, obteniéndose un producto con alta capacidad de adsorción [28].

En la tabla 1-II se indican los nombres de algunos de los minerales de tipo 1:1 y 2:1 que resultaron de interés en este trabajo de tesis y un resumen de la clasificación de los principales grupos minerales.

Tabla 1-II: Diagrama simplificado que muestra la clasificación de los grupos principales de los minerales de arcilla y sus especies [29].

| GRUPO MINERAL ARCILLA | ESPECIE MINERAL | ESTRUCTURA |
|--|------------------------|--|
| Caolines | Caolinita | capas T-O T-O |
| | Halloisita | |
| | Dickita | |
| Esmectitas | <i>Montmorillonita</i> | capas T-O-T T-O-T |
| | Saponita | |
| | Beidellita | |
| | Nontronita | |
| Ilitas Vermiculitas Micas | Ilitas | intercaladas con iones de carga positiva, hidratados o anhidros. |
| | Vermiculitas | |
| | Micas | |
| | Moscovita | |
| | Biotita | |

Teniendo en cuenta las posibilidades de sustitución isomórfica, puede decirse que la montmorillonita “nunca” presenta la fórmula ideal $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4$. La sustitución Si por Al y Al por Mg conduce a una deficiencia de carga positiva que usualmente se compensa por:

- ▶ reemplazo de O^- por OH^-
- ▶ exceso de cationes en capa octaédrica (dioctaédrica \rightarrow trioctaédrica)
- ▶ adsorción de cationes en la superficie de las capas (responsable de la elevada CIC)

De este modo, una posible fórmula es $[\text{Al,Mg,Fe(III)}]_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ ó en forma reducida $(\text{Al,Mg,Fe(III)})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$.

La deficiencia de carga positiva conduce usualmente a la unión de bloques (T–O–T) por iones K, así el comportamiento de la especie se aparta del de la montmorillonita y genera la illita, cuya estructura resulta transicional a la de la muscovita, cuyo contenido en K es aún mayor (presentando asimismo una relación Si/Al constante).

1.4. Arcillas Pilareadas

Las arcillas pilareadas o “PILCs” son obtenidas por intercambio de los cationes interlaminares del alúmino silicato por polioxocaciones metálicos voluminosos ya sean simples o mixtos, proceso seguido por una etapa de calcinación. De esta manera, el polioxocación expande el espaciado interlaminar de la arcilla de partida, convirtiéndose en óxido metálico por deshidratación y deshidroxilación como se muestra en la figura 1-20, generando materiales de estructura microporosa rígida. Debido a la estabilidad térmica, características texturales y propiedades fisicoquímicas, los sistemas pilareados están siendo estudiados en numerosas aplicaciones, entre ellas la catálisis, ya sea como bulk o soporte de especies catalíticamente activas.

Los óxidos metálicos, insertados entre las láminas del aluminosilicato, constituyen los pilares del sistema, anclados a las capas evitando así el colapso de la estructura.

Los primeros estudios acerca de la preparación de sistemas pilareados datan de 30 años atrás. El pilareado de bentonitas con el polioxocación Al_{13} fue reportado por varios autores entre los años 1977 – 1981, propiciando nuevos desarrollos en el marco de la industria del petróleo.

La intercalación de arcillas laminares con polioxocaciones inorgánicas presenta una importante diferencia con respecto a la utilización de compuestos orgánicos como intercaladores: el comportamiento térmico. En efecto, a pesar que los compuestos orgánicos son destruidos en procesos de calcinación, los nuevos sólidos formados son térmicamente estables. El hecho que se conserve la estructura porosa bien definida de estos sistemas luego de tratamientos térmicos a relativamente elevadas temperaturas y en presencia de sitios ácidos, sugiere que son materiales de potencial aplicación en el campo de la catálisis. En los últimos años se han reportado numerosos estudios sobre la preparación, caracterización o aplicación de estos sólidos.

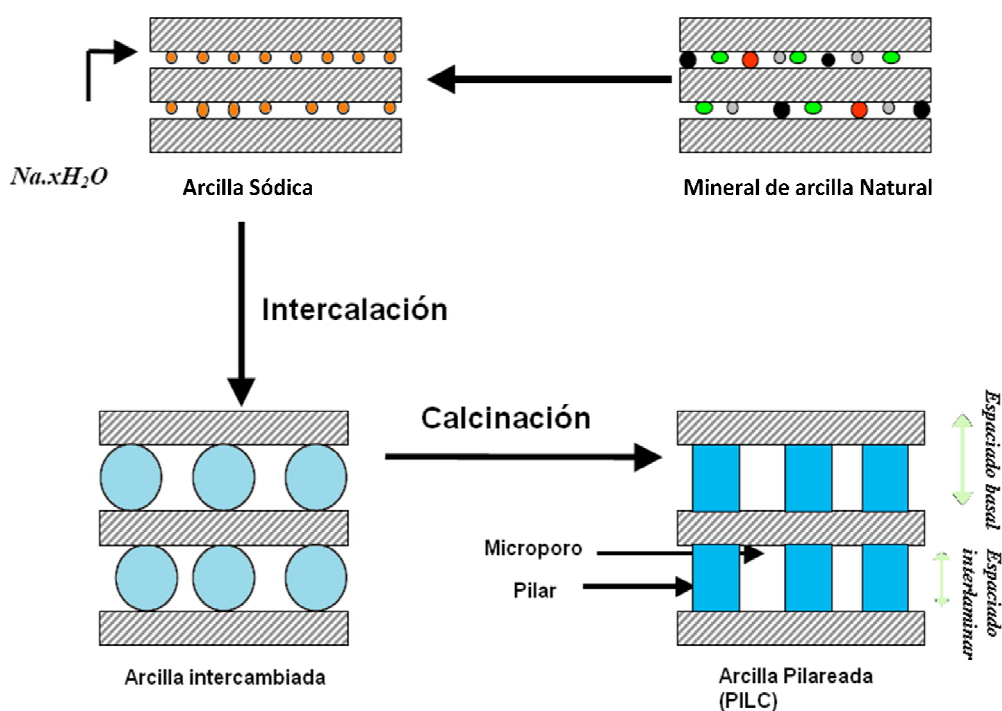


Figura 1-20: Representación esquemática del proceso de pilareado.

En términos generales, el proceso experimental de síntesis de PILC consta del agregado de una solución del polioxocación a una suspensión de la arcilla laminar (montmorillonita, saponita, hectorita, etc.). La solución “pilareante” resulta de un hidrolizado de un catión multivalente que ha sido madurada para su polimerización, dando lugar a un oligómero. La reacción entre esta especie y la arcilla ocurre mediante intercambio de los cationes intercambiables del espaciado interlaminar de la arcilla por el polioxocación inorgánico, proceso llamado “*intercalación*” o “*reacción de intercambio catiónico*”. Luego del mismo, la suspensión resultante es separada y lavada, dando origen a la arcilla intercambiada. Finalmente, la calcinación a moderada temperatura (400 a 500 °C), estabiliza el catión polimérico como un óxido nanoscópico, previniendo el colapso del espacio interlaminar y generando una estructura porosa estable.

Existe una gran variedad de factores que pueden afectar en el proceso de pilareado. Esto hace que haya mucha variabilidad en los resultados reportados por diferentes autores. De las arcillas laminares intercalables, la montmorillonita, es la más ampliamente difundida como arcilla “pilareable”. Además, deben considerarse otros aspectos de las arcillas como la composición química, la cristalinidad, el grado de sustitución isomórfica, naturaleza y contenido de cationes intercambiables, impurezas, etc., que diferencian este tipo de materiales.

Otro factor a tener en cuenta, es el tipo de solución intercalante. El polioxocación $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13}), es el más ampliamente utilizado como agente pilareante debido a que la química del Al es bien conocida, en particular su polimerización. También se pueden generar sistemas pilareados utilizando polioxocaciones a partir de la polimerización de iones como Fe(III), Zr(IV), Ti(IV), Cr(III), Ga(III), etc., aunque la polimerización es menos efectiva a medida que el tamaño del catión se incrementa.

Además de la naturaleza del catión intercalante deben tenerse en cuenta las condiciones de hidrólisis, la concentración, el tiempo y las condiciones de maduración. En este sentido, las propiedades del sólido obtenido, sobre todo aquellas relacionadas con el desarrollo de las propiedades texturales como la porosidad y el área superficial, dependen ampliamente de las condiciones del proceso: temperatura, agitación, tiempo de reacción así como las condiciones de lavado, secado y calcinación. Por tal motivo en el marco de esta tesis, se realizaron experiencias mediante la implementación de

ultrasonido (US) y microondas (MO) como métodos alternativos para agilizar y mejorar el proceso de pilareado.

El lavado puede realizarse por filtración, centrifugación o diálisis. El secado por lo general se realiza a temperatura ambiente o en estufa entre 40 y 50 °C. La calcinación también puede realizarse de diferentes maneras en busca de las condiciones adecuadas para obtener la mejor estabilización del polioxocación. Por consiguiente es posible deducir que las propiedades texturales del sistema PILC final, dependen de la historia térmica de cada muestra [22].

1.5. Sistemas porosos heteroestructurados: PCH (“Porous clay heterostructured”)

La utilización de polímeros y surfactantes en el proceso de formación de especies porosas modifica las propiedades de las arcillas al intercalar moldes o “templates” removibles por tratamiento térmico [22]. Estas estrategias de síntesis conducen a una nueva ruta de obtención de estructuras porosas y de mayor área superficial que las arcillas naturales pilareadas.

Aprovechando la posibilidad de cambio del carácter hidrofílico que ofrece el espaciado interlaminar, se ha estudiado la utilización de numerosos surfactantes en la síntesis de sistemas PCH. El tratamiento de montmorillonitas con solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) genera un cambio del carácter hidrofílico a hidrofóbico. Khalaf y *col.* encontraron que el espaciado interbasal de las muestras tratadas con CTA-Br y secadas, resultó de 21 Å [30].

Dailey y Pinnavaia [31] fueron quienes estudiaron la intercalación de moléculas voluminosas orgánicas (aminas) en arcillas y la posterior incorporación del tetraetilortosilicato (TEOS). De esta manera, la inserción de grupos Silanol “Si-OH” en silicatos laminares resulta un importante avance en la síntesis de derivados heteroestructurados.

La incorporación del catión voluminoso orgánico produce un incremento en el espaciado basal debido a la formación de una “bicapa” perpendicular a los planos del silicato. Al incorporar el TEOS, los grupos Si-OH de la estructura de la arcilla reaccionan con el siloxano. La posterior calcinación genera un sistema pilareado con gran espaciado interbasal ($\sim 25 \text{ \AA}$) y superficie específica ($\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$). El proceso de formación de PCH se encuentra esquematizado en la figura 1-21 [22].

Los sistemas PCH han resultado ser mesoestructuras que poseen la acidez intrínseca de una esmectita laminar. Por otra parte presentan un tamaño de poros comprendidos en la región entre supermicroporos y pequeños mesoporos, raramente observados. Esta condición conduce a un material de potencial aplicación en catálisis para reacciones selectivas en reemplazo de las zeolitas convencionales [32].

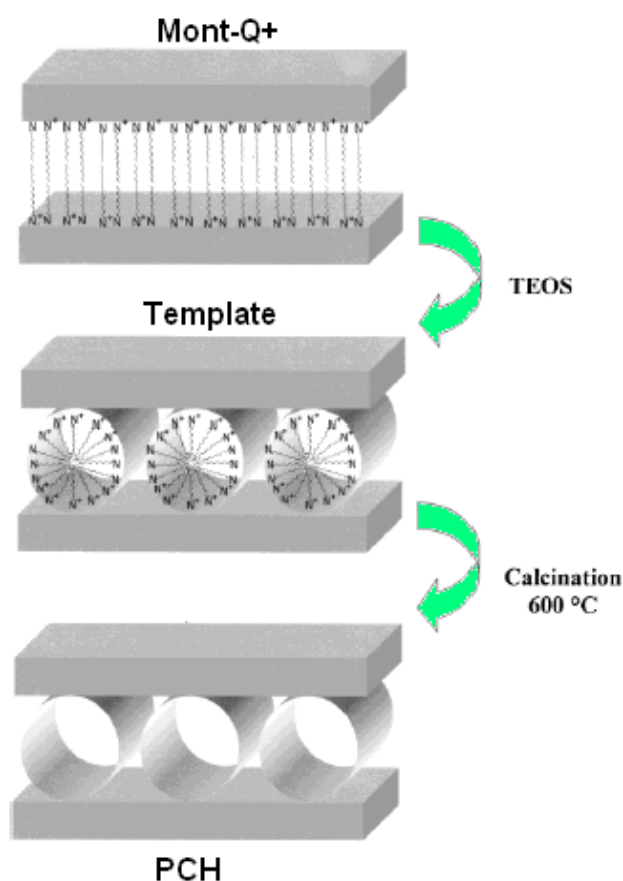


Figura 1-21: Representación esquemática del proceso de PCH.

1.6. Funcionalización de bentonita modificada químicamente para la adsorción de iso y heteropolianones

Recientemente la superficie de sílices mesoporosas como MCM-41, MCM-48, SBA-x, y APMS (acid-prepared mesoporous silica) ha sido fácilmente modificada por reacción con organosilanos. Seleccionando convenientemente los grupos funcionales de estos complejos se puede lograr la inmovilización de las especies metálicas (POMs y HPOMS) responsables de proveer los sitios catalíticos en la superficie del soporte [33-36]. Dicho proceso conduce a una dispersión adecuada evitando interacciones desfavorables de los sitios metálicos con el soporte. En el presente trabajo se realizó el tratamiento de funcionalización de sistemas PILCs y PCHs de alta área específica y porosidad con el objeto de obtener superficies con la carga adecuada para la adsorción de iso y heteropolianiones.

REFERENCIAS: Capítulo 1

- [1] M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", (Springer-Verlag), Berlin, New York, (1983) Cap. 1.
- [2] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 34-48.
- [3] W. Porterfield "Inorganic Chemistry" 2nd Edition, Academic Press, Inc. (1993) Cap 6.
- [4] J-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, "De la solution à l'oxyde", InterÉditions et CNRS Éditions, Paris (1994) cap 1.
- [5] T. J. R. Weakley, *Structure and Bonding*, Eds, 18 (1974) 131.
- [6] J. M. Maestre Horcajo, Tesis, URV, España (2003); versión online: www.tdx.cesca.es/tesis_URV/.
- [7] J. S. Anderson, *Nature*, 140 (1937) 850.
- [8] G. Tsigdinos, Thesis, Boston University Graduate School (1961).
- [9] J. F. Keggin, *Nature*, 131 (1933) 908.
- [10] J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc.*, 144 (1934) 75.
- [11] M. T. Pope, A. Müller, "Polyoxometalate Chemistry from topology via Self-assembly to Application", Kluwer Academic Publishers, London (2001).
- [12] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 199.
- [13] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A: Gral.*, 197 (2000) 79.
- [14] I. Pettiti, I. L. Botto, C. I. Cabello, S. Colonna, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A: Gral.*, 220 (2001) 113.
- [15] A. M. Maitra, N. W. Cant, *Appl. Catal.*, 48 (1989) 187-197.
- [16] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Vol. 1, VHC, Weinheim, (1997) 278.
- [17] C. I. Cabello, I. L. Botto, F. Cabrerizo, M. G. González, H. J. Thomas, *Ads. Sci. & Technol.*, 18 (7), (2000) 591.
- [18] C. I. Cabello, F. M. Cabrerizo, A. Alvarez, H. J. Thomas, *J. of Mol. Catal.: A Chem.*, 186 (2002) 89.
- [19] J. Ho Son, H. Choi, Y. Uk Kwon, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 7432.
- [20] J. Ho Son, H. Choi, Y.-Uk Kwon, O. H. Han, *J. Non-Cryst. Solids*. 318 (2003) 186.
- [21] H. Choi, Y.-Uk Kwon, O. H. Han, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 1641.
- [22] A. Gil, L. M. Gandía, M. A. Vicente, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42 (1) (2000) 145.

- [23] J. Ho Son and Y.-Uk Kwon, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 1929-1932.
- [24] J. Ho Son and Y.-Uk Kwon, O. Hee Han, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 4153-4159.
- [25] J. Ho Son, Y.-U. Kwon, *Inorganica Chimica Acta*, 358 (2005) 310–314.
- [26] R. D. Shannon. *Acta Crystallog.*, A, 32 (1979) 1957-1968.
- [27] E. García Romero, Universidad Complutense (Madrid), M. Suárez Barrios, Universidad de Salamanca. <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm>
- [28] C. Abdelouahab, H. R. Ait Amar, T. Z. Obretenov, A. Gaid, “Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria”, *analisis*, 16 (1988) 292-299.
- [29] K. Jasmund & G. Lagaly (Edit.) “Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt“, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1992).
- [30] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, *Microporous Mater.*, 8 (1997) 141.
- [31] J. S. Dailey, T. J. Pinnavaia, *Chemi. Mat.*, 4 (1992) 855.
- [32] M. Polverejan, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2283-2288.
- [33] J. F. Diaz, K. J. Balkus Jr., F. Bedioui, V. Kurshev, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 61-67.
- [34] K. Yu, C. W. Jones, *Organometallics*, 22 (2003) 2571-2580.
- [35] G. Sathicq, L. Musante, G. Romanelli, G. Pasquale, J. Autino, H. Thomas, P. Vázquez, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 162 (2006) 227-234.
- [36] G. Sathicq, L. Musante, G. Romanelli, G. Pasquale, J. Autino, H. Thomas, P. Vázquez, *Catalysis Today*, 455 (2008) 133–135.

PARTE II:

EXPERIMENTAL

Capítulo 2:

EXPERIMENTAL

En el presente Capítulo se hará referencia a los procesos de síntesis empleados, así como a las técnicas de análisis y caracterización empleadas. En relación a los materiales de origen natural (minerales de arcilla) se hizo uso de bentonitas procedentes de la Provincia de Neuquén, los que fueron modificados químicamente. Asimismo se detallarán los ensayos catalíticos en los que fueron evaluados los materiales obtenidos.

2.1. Métodos de síntesis y caracterización

2.1.a. Síntesis de sales de heteropolianiones con estructura tipo Anderson

La síntesis de las sales amoniacaes de las fases de estructura tipo Anderson, $(\text{NH}_4)_n[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, con $\text{X} = \text{Co(III)}, \text{Al(III)}, \text{Cr(III)}, \text{Rh(III)}, \text{Te(VI)}$; (XMo_6) , así como algunas soluciones sólidas (particularmente Rh(III)-Al(III)), se llevó a cabo por precipitación a temperatura ambiente, a partir de las soluciones acuosas, siguiendo los métodos convencionales reportados [1-4]. Los mismos consisten básicamente en efectuar la mezcla, en proporciones estequiométricas y con agitación a temperatura ambiente, de soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (en adelante HMA) y soluciones de sales del heteroátomo metálico correspondiente ($\text{Rh(III)}, \text{Co(III)}, \text{Al(III)}$). En el caso de la fase conteniendo Te, se utilizó el ácido correspondiente. La precipitación se realizó en un medio ligeramente amoniacal, ajustando el pH en el rango 5 - 6, en el cual la especie es estable. Una vez obtenido el precipitado, se procedió al filtrado y lavado con agua destilada.

Procedimiento: Para la obtención de las fases $(\text{NH}_4)_n[\text{MMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ se procedió a la mezcla de 20 ml de solución conteniendo 0.70 g de HMA (previamente calentada a $T < 80^\circ\text{C}$ para favorecer la disolución) y 10 ml de solución acuosa con la cantidad estequiométrica de $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Te(OH)_6 , ó $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, de acuerdo al heteroátomo. El pH se reguló en 5 - 6 con solución de NH_4Cl . La solución resultante fue dejada a temperatura ambiente hasta observar la aparición del precipitado

correspondiente, el mismo se filtró, se lavó, con agua destilada, se dejó secar al aire y luego en estufa a 80 °C.

Para la fase $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a 20 ml de la solución de HMA se adicionaron 10 ml de una solución de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ previamente tratada con 20 ml de H_2O_2 100 vol., obteniéndose, luego de 15 min, la oxidación completa de Co(II) a Co(III). Luego se continuó de manera habitual para la obtención de fases Anderson.

La síntesis de las soluciones sólidas $(\text{Rh}_x\text{Al}_{1-x})\text{Mo}_6$ con $x = 0.5$ y 0.25 , se realizó, de manera similar a la descripta, por agregado de soluciones de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a una solución de HMA, en proporciones estequiométricas, regulando el pH con solución de NH_4Cl .

2.1.a.I. Caracterización de Heteropolianiones tipo Anderson

Estos sistemas oxídicos fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas:

- Difracción de polvos por Rayos X (XRD). Eventualmente realización de medidas “*in situ*” en atmósfera variable a temperatura programada.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) complementada con análisis químico semicuantitativo por energía dispersiva de RX (EDS).
- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).
- Espectroscopía mediante Microanálisis Raman.
- Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS).
- Análisis térmicos en diferentes atmósferas:
 - Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).
 - Análisis térmico en atmósfera reductora (reducción a temperatura programada: TPR).
- Análisis químico por absorción atómica (AAS).

2.1.b. Heteropolicompositos: “compositos”

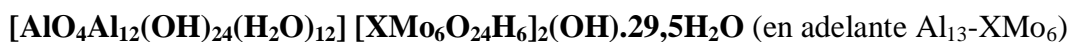
Los “compositos” se obtuvieron a partir de la interacción del polioxocación Al_{13} y polioxoaniones de diferentes estructuras en base a la técnica reportada por *Ho Son y col.* [5, 6].

Obtención de “compositos”: La técnica empleada precipitación en solución, partiendo del HMA y la solución del polioxocación $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (en adelante Al_{13}), conduce a la formación de la estructura plana del heteropolianión tipo Anderson AlMo_6 unido a una matriz aluminica de Al_{13} . En esta Tesis se propone un método alternativo de síntesis partiendo de los heteropolianiones tipo Anderson ya constituidos, los que al reaccionar con el polioxocación según la relación $\text{Al}/(\text{X}+\text{Mo})=1/1.25$ generan “compositos” con diferentes heteroátomos X.

Obtención de la solución del polioxocación (Al_{13} tipo Keggin): La solución conteniendo dicho polioxocación fue preparada según el método descrito en la literatura por *Ho Son y col.* [5, 6] a partir de la hidrólisis alcalina de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El proceso se realizó por adición gota a gota y bajo agitación constante de una solución 2.5 M de NaOH (8.32 ml) a 25 ml de una solución 0.33 M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8.325 mmol de $\text{Al}(\text{III})$), con control de temperatura entre 80 y 90 °C por 1 hora a reflujo. La relación $[\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}]$ se mantuvo constante en todos los casos, siendo igual a 2.5. El pH de la solución enfriada a temperatura ambiente fue de 4.25.

Obtención de la solución del heteropolianión: Las sales amoniacaes de fases de Anderson, $(\text{NH}_4)[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con $\text{X} = \text{Al}(\text{III}), \text{Co}(\text{III}), \text{Cr}(\text{III}), \text{V}(\text{V}), \text{Rh}(\text{III})$, etc., (XMo_6) se obtuvieron de la manera descrita en el ítem 2.1.a., por precipitación de soluciones acuosas de HMA y el cloruro (o nitrato) del catión correspondiente [7-9].

La obtención de las fases combinadas, de fórmula general:



se llevó a cabo por el agregado de la solución del heteropolianión correspondiente a la solución del polioxocatión, en proporción estequiométrica, trabajando con agitación constante.

Las Fases Anderson utilizadas fueron:

- $(\text{NH}_4)_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_3[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (esta última se preparó de la manera descripta, sólo para este propósito, en base a estudios precedentes realizados en nuestro laboratorio).

La precipitación del “composito” ocurrió de manera inmediata. El precipitado consistió en un sólido policristalino cuya coloración depende del heteropolianión utilizado. Posteriormente se procedió al filtrado y lavado con agua destilada siendo finalmente secado al aire y/o en estufa a 80 °C.

Para analizar la efectividad del método propuesto se procedió a la comparación con el procedimiento indicado por *Ho Son y col.*: A tal efecto se preparó la fase $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$, por combinación del polioxocatión Al_{13} con HMA manteniendo la relación $\text{Al}/(\text{X}+\text{Mo})$ mencionada en el párrafo anterior [5].

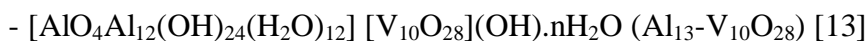
Cabe destacar que mediante el método de síntesis descripto también se prepararon otros heteropolicompositos (“compositos”) conteniendo diferentes iso y heteropolianiones, algunos sintetizados para tal efecto y otros disponibles en el laboratorio. Las restantes especies sintetizadas fueron:

■ $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4](\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (denominado $\text{Al}_{13}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$): a partir del heteropolianión $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$ relacionado a las fases tipo Anderson. La sal de amonio $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4](\text{NH}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (en adelante $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$) es un derivado estructural de la fase CoMo_6 . Dicha fase fue obtenida por lenta precipitación, a partir de las soluciones acuosas correspondientes en proporciones estequiométricas de HMA y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en presencia de H_2O_2 , como oxidante para la obtención de la especie

Co(III) [8, 10-12]. La síntesis del nuevo “composito” se realizó de la manera descripta, a partir del hidrolizado conteniendo 8.32 mmol de Al(III) y una solución conteniendo 1.22 g de la sal amoniacal de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$.

■ $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{VMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6].n\text{H}_2\text{O}$ (denominado $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$): con el fin de procurar la incorporación de V(V) en un arreglo estructural tipo Anderson, se realizaron ensayos partiendo de soluciones acuosas de NH_4VO_3 y HMA respetando la estequiometría correspondiente a $[\text{VMo}_6\text{O}_{24}]^{7-}$. La misma relación fue utilizada en solución para la preparación de una nueva especie de la serie de “compositos”.

Siguiendo este procedimiento, se realizó la síntesis de otras especies conteniendo V(V), como:



Para la primera de las fases, el polioxoanión $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (en adelante $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$), se obtuvo por calentamiento de una solución 0.125 M de NH_4VO_3 , la cual fue llevada a pH 5 con ácido acético (CH_3COOH) y buffer acetato/ácido acético.

El polioxoanión de la segunda fase $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ (en adelante V_2W_4), se obtuvo a partir de la mezcla en proporciones estequiométricas de NH_4VO_3 y $\text{Na}_2\text{WO}_4.2\text{H}_2\text{O}$. El pH se reguló en 5 con HCl (1:20) [14]. Cada una de estas soluciones fue adicionada a 16.65 mmol de hidrolizado de Al(III).

■ Otras fases compuestas fueron obtenidas a partir de sales sódicas (ó amoniacales) de iso y heteropolitungstatos: $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ respectivamente, según la técnica reportada en bibliografía [15].

En primer lugar, la especie obtenida a partir del polioxoanión $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, resultado de la simple disolución en agua del metatungstato de amonio $5(\text{NH}_4)_2\text{O}.12\text{WO}_3.5\text{H}_2\text{O}$ (en adelante W_{12}) y podría formularse como $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}](\text{OH}).n\text{H}_2\text{O}$ (expresada como $\text{Al}_{13}\text{-W}_{12}$).

La especie compuesta obtenida a partir del heteropolianión $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, podría formularse como $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{PW}_9\text{O}_{34}](\text{Na,H})_2.n\text{H}_2\text{O}$. En los dos últimos

casos, las soluciones de los iso o heteropolianiones y del polioxocación fueron utilizadas en la relación estequiométrica adecuada. Para ello las primeras fueron adicionadas lentamente a la solución de hidrolizado de Al(III) [14, 16]. En todos los casos la precipitación del “composito” ocurre de manera inmediata, en forma similar a la observada en la preparación de los derivados de fase de Anderson.

Por otra parte, teniendo en cuenta el resultado en la obtención de una solución sólida por sustitución de parte del Al(III) por Rh(III) en la fase Anderson AlMo_6 , se procedió a la preparación de un “composito” con el procedimiento indicado por *Ho Son y col.*, sustituyendo un 10% de Al(III) por Rh(III) en la solución de síntesis del polioxocación. A tal efecto se preparó una fase por combinación del polioxocación $[\text{Al,Rh}]_{13}$ con HMA manteniendo la relación $(\text{Al}+\text{Rh})/(\text{X}+\text{Mo})$ mencionada en el párrafo anterior [5].

2.1.b.I. Caracterización de los “compositos”

Para la caracterización de estas fases se utilizaron las técnicas indicadas en el ítem **2.1.a.I.** Asimismo se realizaron medidas por Espectroscopía de Resonancia Magnética nuclear en sólidos: ^{27}Al -MAS NMR. Como también de superficie específica y porosimetría por el método BET.

2.1.c. Modificación química de minerales de arcilla

2.1.c.I. Etapa de purificación de la arcilla

Se utilizó como material de partida mineral de arcilla tipo “bentonita”, de procedencia Argentina (proporcionada por Empresa minera MINMARCO S.A.). La misma fue previamente caracterizada y tratada por el método de Stokes, a fin de separar las partículas por su tamaño en función de la velocidad de sedimentación de las mismas en un campo gravitacional. Esta técnica nos permite obtener sólo la fracción granulométrica de partículas menores a $2\ \mu\text{m}$, que corresponde a la fracción arcilla

eliminando impurezas de mayor tamaño (cuarzo, feldespatos, calcita, etc.) presentes en la muestra natural. Desde el punto de vista práctico el método de purificación consiste en dispersar una cantidad de arcilla natural en cierto volumen de agua desmineralizada, luego se somete a una buena agitación hasta lograr una suspensión homogénea [18,19, 20].

Para proceder a la separación granulométrica según el método mencionado, se suspendieron aproximadamente 40 g de arcilla en 2 litros de agua desmineralizada, trabajando en probeta de 50 cm de altura. Se agitó vigorosamente y después de un mínimo de 16 horas se recogieron los primeros 20 cm de suspensión, asegurando así la obtención de fracciones de mineral de tamaño menor de 2 μm . Se completó la probeta con agua desmineralizada y se repitió el proceso hasta que la fracción a recoger estuviera lo suficientemente clara. La fracción recogida fue separada por centrifugación y secada.

2.1.c. II. Etapa de “pilareado” (PILC)

La preparación de las arcillas pilareadas consta básicamente de tres etapas:

- (i) Preparación de la solución “pilareante”.
- (ii) Tratamiento de la arcilla para su transformación en la forma sódica.
- (iii) Tratamiento de la arcilla sódica con la solución pilareante.
- (iv) Calcinación del material sólido obtenido.

Para iniciar el proceso de pilareado, es necesario pre-tratar la arcilla purificada de manera de facilitar la incorporación del agente pilareante. Para ello se realizó un intercambio catiónico mediante la suspensión de la arcilla en solución salina en una relación de 2.00 g de arcilla en 250 ml de solución de NaCl (1M) durante 24 hs., bajo agitación constante a temperatura ambiente. La suspensión fue centrifugada y lavada sucesivamente hasta prueba negativa de Cl^- con solución de AgNO_3 . Finalmente la arcilla- Na^+ fue secada al aire y posteriormente en estufa a 105 °C [14, 21].

La solución pilareante, conteniendo el oligómero Al_{13} , se obtuvo a partir de la técnica de hidrólisis controlada del AlCl_3 , tal como se indicó en el inciso 2.1.b para la

síntesis de “compositos”. Realizada la hidrólisis, el oligómero se dejó madurar por 4 hs. a temperatura ambiente.

Para el proceso convencional de pilareado, se partió de una suspensión acuosa de 2.00 g de arcilla sódica que fue tratada lentamente y con agitación constante (a temperatura ambiente), con el hidrolizado de Al_{13} manteniendo en todos los casos una relación $[\text{Al(III)}(\text{mol})/\text{arcilla (g)} = 4.16]$ [18, 20]. Finalizado el agregado del polioxocación, se dejó madurar la suspensión durante 72 hs. Posteriormente, se separó la solución por centrifugación y se procedió a sucesivos lavados con agua desmineralizada hasta prueba negativa de Cl^- con solución de AgNO_3 .

El material obtenido se dejó secar al aire, luego en estufa por 24 hs. y finalmente se procedió a la calcinación a 500°C por 5hs. Luego del tratamiento térmico, el oligómero Al_{13} interlaminar, se transforma en una especie oxídica nanoscópica que expande la distancia entre los planos basales del alúmino-silicato generando el nuevo material “pilareado” que denominamos PILC.

En base a técnicas reportadas en la literatura, se realizaron variaciones del método convencional de pilareado mediante agitación por Ultrasonido (US) y tratamiento térmico por Micro-ondas (MO) de baja potencia para la obtención de los precursores de las especies “pilareadas” [22, 23, 24].

El tratamiento por US se realizó aplicando una agitación de 5 min a una suspensión de arcilla, sumergida en el baño de agua correspondiente, luego se adicionó el hidrolizado de polioxocación Al_{13} . Este proceso se utilizó para favorecer la dispersión de la arcilla en la suspensión y la efectiva introducción del oligómero en el espacio interbasal. Por otra parte el tratamiento térmico por MO se realizó a baja potencia, 80 W, durante 7 min. Este proceso equivale a un tratamiento térmico suave. Ambas técnicas se aplicaron para favorecer la dispersión de la suspensión y el ingreso del agente pilareante Al_{13} en el espaciado interbasal.

El tratamiento por MO, reduce el tiempo de maduración (agitación a temperatura ambiente durante 24 hs.), permitiendo el pasaje directo a la etapa de centrifugación y lavado. Esta variación del proceso resulta ventajosa, disminuyendo el tiempo de operación así como el costo energético.

2.1.c.III. Empleo del oligómero Al_{13} sustituido con Rh(III)

Con el objetivo de incorporar metales de transición al sistema pilareado para transformarlo en un material de interés catalítico y en base a la experiencia adquirida previamente en la síntesis de la solución sólida $(\text{Al}_{1-x}\text{Rh}_x)\text{Mo}_6$, se preparó una especie policatiónica sustituyendo un 10 % del Al(III) por Rh(III).

La especie policatiónica substituida, se obtuvo intentando el reemplazo de hasta 10 % del Al(III) por Rh(III). El límite impuesto se relaciona con las marcadas diferencias en los radios iónicos (Al(III) octaédrico 0.535 Å, en tanto que el Rh(III) octaédrico presenta un radio iónico de 0.665 Å), que dificulta la sustitución, habiendo encontrado previamente que valores superiores al mencionado conllevan a la segregación de fases. Para la formación de un polioxocación conteniendo ambos iones trivalentes, la solución pilareante se realizó por hidrólisis controlada de una solución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 10 % de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Considerando la relación estequiométrica Al/Rh utilizada en la síntesis del oligómero, se propuso la fórmula $[\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. La solución presentó coloración rosada, característica de las soluciones de Rh(III) y no se observó segregación de fase sólida.

La especie substituida con Rh(III), fue incorporada a la suspensión de arcilla- Na^+ . Se prosiguió la síntesis de la PILC de la manera indicada en 2.1.c.II. Luego de las etapas correspondientes a la maduración, lavado, secado y calcinación, se obtiene un material pilareado conteniendo Rh(III) estructural, identificado como (Al,Rh-PILC). Este procedimiento se basó en la posibilidad de obtención de la solución sólida Al-Rh a diferencia de los comúnmente empleados y reportados en la literatura (mezcla física de las especies componentes) [25].

2.1.c.IV. Síntesis de materiales porosos heteroestructurados (porous clay heterostructured: PCH)

De la misma manera que en la síntesis de los sistemas pilareados, se utilizó la arcilla bentonítica proporcionada por la empresa minera MINMARCO S.A. purificada por el método de Stokes.

La preparación de los materiales PCH consta de 3 etapas:

(i) Funcionalización de la especie bentonítica sódica: Generación de una especie bentonítica catiónica (B^+).

(ii) Funcionalización de la especie bentonítica catiónica (B^+): Generación de la especie porosa heteroestructurada.

(iii) Calcinación.

En la primera etapa se generó la especie bentonítica catiónica (B^+), mediante tratamiento de la arcilla sódica, con el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio [Sigma-Aldrich] (HDTMA-Br). Para ello, a una suspensión de arcilla sódica (2.00 g) se adicionó una solución 0.5 mM de HDTMA-Br (relación Arcilla/HDTMA= 1.5). La suspensión se dejó en agitación 24 hs. a 50 °C, se separó por centrifugación y se lavó sucesivamente hasta alcanzar pH = 7.

En la segunda etapa se obtuvo la especie porosa heteroestructurada, haciendo reaccionar la arcilla- B^+ con una mezcla de dodecilamina (DDA) y tetraetilortosilicato (TEOS) [ambos Aldrich] en relación B^+ /DDA/TEOS, 1/20/150. La suspensión se agitó durante 4 hs. a temperatura ambiente. El sólido se separó por centrifugación y se dejó secar al aire. La intercalación del surfactante catiónico y una amina neutra entre las láminas de la arcilla, produce una micela estructural. La posterior adición del precursor silíceo (TEOS) provoca una polimerización “*in situ*” generando pilares de sílica alrededor de la micela estructural formada en la etapa anterior.

Finalmente se calcinó a 550 °C durante 6 hs., conduciendo a la remoción de los “moldes” o “templates” orgánicos para dar lugar a materiales, prevalentemente microporosos, de alta superficie específica [26, 27].

Finalmente, con el objetivo de obtener materiales enriquecidos en Al(III) se prepararon materiales heteroestructurados a partir de arcillas previamente pilareadas PILC (denominadas Al₁₃-PCH), siguiendo el método de síntesis de PCH descrito a partir de las etapas (ii) e (iii) mencionado en el ítem **2.1.c.IV** y de acuerdo a una técnica reportada en la literatura [28].

2.1.c.V. Caracterización de las Arcillas bentoníticas puras y modificadas

Básicamente la caracterización de estos sistemas se realizó mediante las técnicas ya mencionadas para los sistemas oxídicos descriptos. Asimismo se utilizaron otras técnicas complementarias.

- Difracción de polvos por Rayos X (XRD) y XRD *in-situ* a temperatura programada en atmósfera inerte.
- Microscopía Electrónica de barrido, SEM y Análisis químico semicuantitativo EDS.
- Análisis químico cuantitativo por ICP.AES.
- Parámetros texturales y medidas de superficie específica mediante BET.
- Espectroscopía vibracional.
 - Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).
 - Espectroscopía por Microanálisis Raman.
- Espectroscopía de Resonancia Magnética nuclear en sólidos: ²⁷Al-MAS NMR.
- Espectroscopía Fotoelectrónica de Superficie: XPS
- Análisis térmicos.
 - Análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial en atmósfera inerte (DTA).
 - Análisis de reducción a temperatura programada (TPR).
- Análisis químico por absorción atómica (AAS).
- Estudio de la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

2.2. Preparación y caracterización de catalizadores

En función a los ítems precedentes relativos a diferentes sistemas oxídicos sintéticos y/o naturales de diferente complejidad y considerando la potencialidad de los mismos en el campo de la catálisis, se procederá a la descripción de la preparación y caracterización de los catalizadores diseñados y desarrollados utilizando las especies estudiadas como precursores catalíticos y/o soportes.

2.2.a. Preparación de los catalizadores a base de heteropolianiones tipo Anderson soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se prepararon diferentes catalizadores conteniendo las siguientes fases de Anderson:

- $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_3[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}_x\text{Rh}_{1-x}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La preparación de los catalizadores en base a heteropolianiones tipo Anderson fue llevada a cabo por co-impregnación en equilibrio de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (superficie específica: $226\text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poros: $0.36\text{ cm}^3/\text{g}$ y tamaño de partícula: $200\text{ }\mu\text{m}$). Se utilizaron soluciones acuosas de las respectivas sales de amonio. La impregnación fue llevada a cabo utilizando un volumen total de 6 cm^3 de solución impregnante por cada 0.5 g de alúmina. La concentración de la solución se varió entre 15 y $120\text{ }\mu\text{mol Mo}/\text{cm}^3$ para catalizadores del tipo $\text{XMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $\text{X} = \text{Co}, \text{Te}, \text{Al}, \text{Rh}$, etc., Se prepararon varios catalizadores para cada fase aumentando gradualmente la concentración de Mo con el propósito de realizar la isoterma de adsorción de las fases y encontrar así el valor de concentración de Mo correspondiente a una monocapa.

Luego del proceso de impregnación, el residuo sólido fue separado por centrifugación y secado en estufa a 80 °C. Teniendo en cuenta los resultados del estudio de la estabilidad térmica de las fases, la etapa de calcinación fue evitada para prevenir el colapso de la estructura y la segregación de otras fases oxídicas en superficie como por ejemplo la espinela de CoAl_2O_4 donde el cobalto se encuentra de manera inactiva, tal como ha sido encontrado en sistemas convencionales soportados en alúmina [1].

La concentración de Mo fue analizada en las soluciones iniciales (C_i) y finales (C_f) mediante espectrometría de absorción atómica. La concentración de Mo adsorbida (C_{ad}), fue calculada mediante un balance de masas, a partir de las concentraciones iniciales y finales, teniendo en cuenta el volumen de la solución impregnada y la masa de soporte de acuerdo la siguiente expresión:

$$C_{ad} = \left\{ \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \right\} \times 100$$

Donde,

C_{ad} = Concentración de Mo adsorbido (g Mo/g de soporte).

C_i = Concentración de Mo inicial (g Mo/cm³).

C_f = Concentración de Mo final.

V = volumen inicial de solución impregnante (cm³).

m = masa de soporte (g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

La concentración de Mo adsorbido (C_{ad} Mo), [expresado como (%) de monocapa o bien como g Mo/ 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$] fue graficado en función de la concentración de Mo en la solución en equilibrio (C_f).

Una vez graficadas las respectivas isothermas de adsorción, se calculó la concentración de Mo necesaria para la adsorción de una monocapa. Teniendo en cuenta este valor, se diseñaron catalizadores mixtos Co/Te y Al/Rh, utilizando mezclas físicas de ambas fases y en forma de solución sólida para el caso del Al/Rh; la concentración de la solución en Mo utilizada para todos los sistemas mixtos fue de 100 $\mu\text{mol Mo/ cm}^3$.

A partir de la ecuación linealizada de las curvas de las isothermas de adsorción, se calcularon los parámetros de adsorción como el número total de sitios activos (S), expresado en g Mo/g γ -Al₂O₃ y la constante de adsorción (K_{ad}) expresada en ml/ g Mo que también pudo ser obtenida a partir de la pendiente de la recta.

2.2.a.I. Catalizadores mixtos a base de CoMo₆ y TeMo₆

En el caso de los catalizadores mixtos, por ejemplo aquellos conteniendo Te y Co, la preparación se realizó en base a la mezcla física de las fases simples TeMo₆ y CoMo₆, de manera de mantener constante la cantidad de Mo adsorbido, variando el contenido de Co por modificación de la relación CoMo₆/ TeMo₆ en las soluciones impregnantes. Este procedimiento se llevó a cabo con el objeto de analizar el efecto promotor del contenido de Co en el proceso de hidrotratamiento HDS y HYD. La selección de la fase de Te se basa en la neutralidad del Te en dicho proceso y en la buena solubilidad en agua de ambas fases.

Para los catalizadores mixtos (a CoMo₆ + b TeMo₆). El volumen de solución utilizado en cada caso se muestra en la tabla 2-I.

Tabla 2-I: Composición de las soluciones impregnantes (a) CoMo₆ y (b) TeMo₆ (en cm³) utilizadas en la preparación de catalizadores simples (Nro. 1 y Nro. 5) y mixtos (Nro. 2 a Nro. 4).

| Catalizador | (a) CoMo ₆ + (b) TeMo ₆ |
|-------------|---|
| 1 | 6.0 CoMo ₆ + 0.0 TeMo ₆ |
| 2 | 4.5 CoMo ₆ + 1.5 TeMo ₆ |
| 3 | 3.0 CoMo ₆ + 3.0 TeMo ₆ |
| 4 | 1.5 CoMo ₆ + 4.5 TeMo ₆ |
| 5 | 0.0 CoMo ₆ + 6.0 TeMo ₆ |

Los catalizadores simples, CoMo₆ (Nro. 1) y TeMo₆ (Nro. 5) han sido elegidos con contenidos de Mo correspondiente a la máxima cantidad posible de adsorción de

este elemento formando parte de una monocapa, con el fin de comparar la actividad catalítica. Los catalizadores mixtos (Nro. 2, 3, y 4), fueron preparados usando las soluciones correspondientes a las fases puras CoMo_6 y TeMo_6 . Siendo el rango de concentración de Mo adsorbido ($C_{\text{ad}}\text{Mo}$) entre 8 y 10 % (g Mo/ 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Tales valores corresponden, aproximadamente, a los valores de monocapa de adsorción de Mo tanto de CoMo_6 , como de TeMo_6 soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7].

Del mismo modo, las diferentes concentraciones de Co adsorbido ($C_{\text{ad}}\text{Co}_e$) (con e = experimental) obtenidas, resultaron entre 0 y 0.8 %. A partir de estos datos y haciendo las siguientes consideraciones: a) la relación en masas Co/Mo en la fase CoMo_6 es aproximadamente 0.1; b) la adsorción de la fase ocurre manteniendo tal proporción independientemente de la presencia de Te; la cantidad de Co adsorbida en los catalizadores mixtos fue calculada ($C_{\text{ad}}\text{Co}_c$, c = calculada). Finalmente la relación $[\text{Co}]/[\text{Mo}]$ se pudo calcular a partir los valores experimentales de $C_{\text{ad}}\text{Mo}$ y $C_{\text{ad}}\text{Co}_e$.

Por otra parte, fue posible obtener la cantidad total de Co y Mo (C_t mg/ 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) teniendo en cuenta la fase ocluida en los poros (a través de la suma M adsorbido (C_{ad}) + M ocluido en los poros (C_{oc})). Esto resulta en un aumento de la especie activa después del proceso de secado. El C_{oc} puede ser valorado de acuerdo con un modelo teórico, $C_{\text{oc}} = C_f \cdot V_o$, donde V_o es el volumen de poro [1, 3, 8].

2.2.a.II. Catalizadores mixtos a base de AlMo_6 y RhMo_6

Este tipo de catalizadores fue preparado siguiendo dos alternativas de síntesis:

- (i) Mezcla física de las sales de Anderson respectivas
- (ii) Utilización de una solución sólida $\text{Al}_{(1-x)}\text{Rh}_{(x)}\text{Mo}_6$

Todos los catalizadores soportados fueron preparados, como se describió anteriormente, por impregnación en equilibrio de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con soluciones acuosas de las sales de amonio de RhMo_6 , AlMo_6 o $[\text{Al,Rh}]\text{Mo}_6$ a temperatura ambiente por 24 hs.[4].

Con el objetivo de estudiar el efecto sinérgico Rh/Mo en la actividad catalítica, para el sistema combinado: $[\text{RhMo}_6 + \text{AlMo}_6]/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se procedió utilizando mezcla de

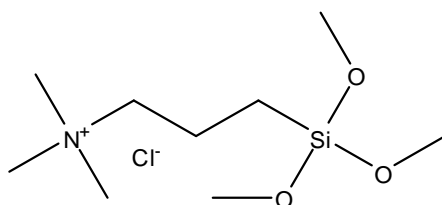
soluciones de ambos heteropolimolibdatos, RhMo_6 y AlMo_6 , en relación (0.5/ 0.5) manteniendo constante la concentración de Mo correspondiente a la monocapa [29].

2.2.b. Preparación de catalizadores ricos en Mo a partir de HMA y AlMo_6 soportados en materiales PILC y PCH puros y funcionalizados para su estudio comparativo

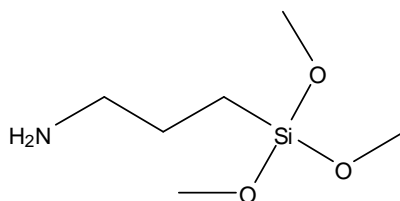
2.2.b.I. Funcionalización de arcillas modificadas químicamente (PILC y PCH) mediante el empleo de surfactantes

Con el objeto de incrementar la capacidad de adsorción de aniones, se procedió a realizar una funcionalización adicional de materiales PILC y PCHs previamente preparados y caracterizados, mediante el empleo de surfactantes diferentes a los utilizados en el caso de PCHs. El método se inició con un pretratamiento de los materiales a los fines de favorecer la disponibilidad de los grupos silanoles. Para ello se suspendió el material de partida (PILC y PCH) en una mezcla agua/etanol (50:50) durante 24 hs. a temperatura ambiente. Posteriormente el material fue separado y secado en estufa por 24 hs. El proceso de funcionalización adicional, consistió en la suspensión de 1 g de PCH ó PILC en tolueno y la adición del surfactante correspondiente, en función del peso molecular del funcionalizante y el área superficial del material utilizado, según se indica en la tabla 2-II. Los funcionalizantes utilizados fueron:

- cloruro de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimetilamonio (50% en metanol) (F1)



- (3-aminopropil)-trimetoxisilano (F2)



Se procedió a la agitación de la suspensión resultante, la que se llevó a cabo en un recipiente cerrado por 12 hs., a temperatura ambiente. Posteriormente se continuó la agitación a mayor temperatura (70 °C) manteniendo el sistema en esas condiciones por otras 12 hs. Finalmente la suspensión fue filtrada y lavada con tolueno y acetona. El sólido fue secado al vacío hasta peso constante [6, 30].

Tabla 2-II: Relación entre S_{BET} del material de partida y la cantidad de funcionalizante utilizada.

| Material de partida | S_{BET} (m^2/g) | masa (g) | masa F1 (g) | masa F2 (g) |
|---------------------|--|----------|-------------|-------------|
| PILC | 234 | 1.00 | 5.63 | 1.97 |
| PCH | 705 | 1.00 | 17.63 | 6.09 |

2.2.b.II. Preparación de los catalizadores ricos en Mo a partir de HMA y AlMo_6 soportados en materiales PILC y PCH puros y funcionalizados.

Se realizó la impregnación según el método de impregnación en equilibrio trabajando con los materiales PILC y PCH sin tratar y funcionalizados, en exceso de volumen de poros. Para ello se utilizaron soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA) y $(\text{NH}_4)_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AlMo_6) conteniendo 10 mg Mo/ cm^3 . En todos los casos se utilizaron 250 mg de soporte en 3 cm^3 de solución impregnante. El contenido de Mo adsorbido fue calculado por balance de masas empleando los valores del contenido de Mo inicial y final medidos por Absorción Atómica.

2.3. Evaluación de la Actividad catalítica

Los catalizadores preparados fueron evaluados en tres tipos de reacciones: Test de Hidrodesulfurización e Hidrotratamiento (HDS-HYD); oxidación selectiva de sulfuros aromáticos y procesos de desulfurización oxidativa (ODS), en estos últimos procesos se utilizaron oxidantes a base de peróxidos, con el objeto de lograr tecnologías “limpias” cuyos residuos no generen productos contaminantes.

2.3.a. Tests de HDS–HYD

Se evaluaron los catalizadores preparados por impregnación en equilibrio, indicados en la sección 2.2 a base de fases Anderson conteniendo Co, Al, Rh soportadas en γ -Al₂O₃. Aquellos a base de CoMo₆ fueron comparados con catalizadores CoMo convencionales o comerciales. Los catalizadores fueron empleados sin calcinación previa, tal como se determinó a partir del estudio de estabilidad térmica.

Las medidas de la actividad catalítica fueron llevadas a cabo con un reactor tubular de alta presión.

Para lograr la activación, cada catalizador fue previamente presulfurado “*in situ*”, para ello se sometió el mismo a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300 °C, en una corriente con mezcla de tiofeno y ciclohexeno. Dicha temperatura se mantuvo por 1 hr., luego el sistema fue enfriado hasta 280 °C, temperatura a la que se llevó a cabo el test catalítico. Finalizada la etapa de sulfurización, se cambió inmediatamente la corriente de gas a la corriente de reacción. Para aquellos catalizadores de TeMo₆ y CoMo₆, se utilizó una alimentación gaseosa de H₂ y una alimentación líquida constituida por una mezcla de tiofeno (15000 ppm), ciclohexeno (10 %) y ciclohexano (90 %), con un flujo de 0.353 cm³/min; una velocidad “espacial” de 56.3 l/h, con temperatura de reactor de 280 °C y presión total 30 kg/cm².

En el caso de los catalizadores conteniendo RhMo_6 , AlMo_6 y $(\text{Al,Rh})\text{Mo}_6$, también se utilizó una alimentación gaseosa de H_2 y una alimentación líquida de 15000 ppm de tiofeno, ciclohexeno (10 %) y ciclohexano (90 %), la velocidad de flujo fue de $0.353 \text{ cm}^3/\text{min}$; la velocidad “espacial” de 52 l/h, a 280°C y una presión total 26 kg/cm^2 . Cada muestra fue previamente presulfurada *in situ*, de la misma manera que para los catalizadores conteniendo CoMo_6 . Además, se realizaron experiencias adicionales con tolueno (90 %) y ciclohexeno (10 %).

En todos los casos, la conversión de tiofeno y ciclohexeno fue seguida por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo VARIAN Start 3400cx, equipado con una columna Crhompac CP-SIL 5CB (30 m) y detector FID. Se analizaron los reactivos líquidos antes y después de la reacción.

La actividad catalítica, se expresó como % de la conversión de tiofeno y fue calculada como la relación entre las concentraciones iniciales y finales del reactivo.

2.3.b. Reacciones de oxidación “limpias” de sulfuros aromáticos

Dadas las propiedades físicoquímicas encontradas en los materiales a base de “compositos” y arcillas modificadas químicamente se exploró su comportamiento catalítico en la oxidación de sulfuros aromáticos a los respectivos sulfóxidos o sulfonas en presencia de peróxido de H_2 y/o *tert*-butilhidroperóxido (*t*-BuOOH).

2.3.b.I. Reacción de oxidación selectiva de difenilsulfuro

El test catalítico seleccionado fue la oxidación selectiva de difenilsulfuro (DFS) a difenilsulfona (DFSO_2), siendo el difenilsulfóxido (DFSO) intermediario de la reacción, con peróxido de hidrógeno como oxidante limpio.

Las condiciones de reacción fueron seleccionadas de acuerdo a ensayos preliminares, en nuestro laboratorio.

Los diferentes test catalíticos de oxidación selectiva de difenilsulfuro se llevaron a cabo en un reactor batch, a temperatura de 80 °C (reflujo de acetonitrilo), manteniendo en todos los casos exceso de oxidante. El grado de avance de la reacción fue seguido por cromatografía de capa delgada (CCD) y cromatografía gaseosa (CG), tomándose muestra a distintos intervalos de tiempo durante el transcurso de la reacción. El tiempo de reacción dependió del grado de avance de la misma.

La reacción se llevó a cabo en tubo de reacción de 25 ml provisto de un refrigerante y mediante agitación magnética. Se utilizó 1 mmol de sustrato (DFS, Aldrich) con acetonitrilo como solvente (5 ml), en exceso de oxidante (1 ml, H₂O₂ 35 % p/V) y 1% en mmol de catalizador. La temperatura de reacción fue de 80 °C, temperatura de reflujo del acetonitrilo.

Para el seguimiento de la reacción por CCD se utilizaron cromatofolios de silicagel (Merck), y el revelado de los cromatogramas se realizó por visualización a la luz UV de longitud de onda de 254 nm. Se utilizó como solvente de corrida una mezcla de hexano/ acetato de etilo (4:1).

Finalizada la reacción, se filtró el catalizador, se evaporó el solvente y se realizó una partición de 10 ml de agua y diclorometano. El extracto orgánico se secó con Na₂SO₄ anhidro, éste se filtró y se evaporó el solvente. El residuo sólido se purificó por recristalización y se identificó por espectrometría de masas.

Para el seguimiento de la reacción mediante CG, se tomaron muestras de 200 µl a distintos intervalos de tiempo. A cada una se le realizó un extracción líquido- líquido con mezcla de diclorometano/agua (HCl 0.1M) (1:1); y se procedió a la extracción de la fase orgánica. Finalmente la fase orgánica fue secada con Na₂SO₄ anhidro. De esta manera se logró eliminar el agua del medio y detener la reacción por separación del oxidante del sustrato. Se utilizó un Cromatógrafo VARIAN Start 3400cx, equipado con una columna Crhompac CP-sil 5CB (30 m) y Detector FID, siendo las condiciones de corrida: T. inyección = 250 °C, T. detección = 250 °C, rampa de T. inicial: 20 °C/min (210 °C, 1min.), rampa de T. final: 10 °C/min (240 °C, 5 min.). La proporción de cada componente en la mezcla de reacción fue determinada por análisis de las áreas de los picos en el cromatograma.

2.3.b.II. Reacción de oxidación (ODS) de dibenzotiofeno a dibenzotiofenona

El test se desarrolló en batch, bajo agitación magnética, las condiciones de reacción fueron determinadas de acuerdo a estudios preliminares.

Para esta oxidación se utilizaron 10 g de solución conteniendo 50 ppm de S en Dibenzotiofeno (DBT) en dodecano; se utilizaron 200 mg de catalizador; 6.5 μ l de *tert*-butilhidroperóxido (*t*-BuOOH 5-6 M), dichas cantidades corresponden a una relación molar $N_{ox}/N_s = 2.3$. La reacción se efectuó por un periodo de 3 hs. a 75 °C.

Finalizadas las 3 hs., se filtró la mezcla de reacción, mediante placa fritada aplicando vacío, para separar el catalizador. Luego el catalizador fue lavado con acetona (5~ g) debido a que el mismo retiene parte del azufre. Finalmente se midió el contenido de S total, del DBT y del DBTO₂ por CG utilizando un cromatógrafo VARIAN CP-3800; equipado con columna CP SIL PONA (50m, 0.21mm, DF=0.5U μ m) VARIAN y detector de Sulfuro por quimiluminiscencia SIEVERS SCD 355. Las condiciones de corrida utilizadas fueron: T. inicial = 50 °C, T. final = 240 °C (10 min.). Rampa de calentamiento 20 °C/min., T. inyección = 300 °C. Para la medida de S total se utilizó un detector ANTEK serie 9000 de Fluorescencia UV (1050 °C).

2.4. Técnicas Instrumentales de Caracterización

2.4.a. Difracción de Polvos por Rayos X: XRD

2.4.a.I. Consideraciones generales

La difracción de polvos por rayos X es el método usualmente empleado para la caracterización de estructuras cristalinas. Se fundamenta en la dispersión de los rayos X producida por la distribución ordenada de los átomos en la red cristalina. Entre la radiación X dispersa es posible hallar interferencia de tipo constructivo y destructivo, dado que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado neto conocido como fenómeno de difracción de Bragg establece que la interferencia constructiva se producirá cuando:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Esta ecuación conocida como **Ley de Bragg** relaciona el espacio interplanar (**d**) en un cristal con la longitud de onda (λ) de los rayos X incidentes (depende del tubo catódico que se utilice), donde **n** es el orden de la reflexión. La relación anterior indica que la medición de la intensidad del haz difractado en función del ángulo incidente (θ), conducirá a un patrón de difracción que es característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada.

La técnica permite:

- Caracterizar especies químicas sintetizadas y minerales presentes en los sistemas originales analizados.
- Seguir el curso de la transformación estructural que ocurre por efecto de la interacción de las especies en diferentes medios de reacción.
- Eventualmente refinar los parámetros de la celda unitaria.

2.4.a.II. Equipamiento.

Los diagramas de polvo por difracción de Rayos X se obtuvieron con un difractómetro Philips PW 1714 utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni, en un rango de medida entre 2θ entre 5° y 70° .

Asimismo se realizaron medidas de XRD “in situ” en un equipo Philips PW-1729 usando cámara de alta temperatura y flujo gaseoso de aire (Antón PAAR (HTK-10) con programador de temperatura, tubo de Cu, filtro de Ni. Velocidad de barrido empleada fue de 1° de 2θ /minuto. El mismo se encuentra en el “Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati” (ISMN) del “Dipartimento di Chimica” Università di Roma “La Sapienza”, Roma, Italia.

2.4.b. Microscopía Electrónica

2.4.b.I. Consideraciones generales

2.4.b.I.1°. Microscopía Electrónica de barrido: SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) es un instrumento de gran utilidad para examinar y analizar características morfológicas y estructurales de muestras sólidas.

El principio de funcionamiento se basa en el empleo de una fuente de emisión de electrones o cátodo. El mismo es un filamento de tungsteno de $\sim 100\ \mu\text{m}$ de diámetro, en forma de V, que calentado por una corriente eléctrica produce un haz de electrones mediante un proceso llamado emisión termoiónica. El haz de electrones así generado se acelera a través de un potencial de hasta 30 Kv entre el cátodo y el ánodo. Simultáneamente, una grilla o cilindro de Wehnelt, polarizado negativamente respecto al cátodo, obliga al haz a converger en una sección eficaz mínima de $\sim 10^{-5}\ \mu\text{m}$ de diámetro.

Las lentes condensadoras (que determinan la corriente del haz que incide sobre la muestra) y las finales o lentes objetivo (que determinan el tamaño final del haz) demagnifican esta sección eficaz para obtener una sonda final de electrones cuyo diámetro puede variarse entre 10 y 500 nm.

La señal más frecuentemente elegida para imágenes micrográficas es la producida por los electrones secundarios, debido a su sensibilidad topográfica y alta resolución espacial. El detector de los electrones secundarios que salen de la muestra más ampliamente utilizado en microscopia electrónica de barrido es el centellador-fotomultiplicador. El componente principal de este detector es un material centellador que emite luz al ser alcanzado por electrones de alta energía. A través de una guía de luz, estos fotones son llevados hasta la ventana de un fotomultiplicador, produciendo una cascada de electrones en el mismo. Estos electrones producirán luego una señal eléctrica en el sistema de video que posibilitará la formación de la imagen.

El sistema de visualización de imágenes del microscopio cuenta con dos tubos de rayos catódicos, uno utilizado para la observación directa y optimización de la imagen y otro destinado al registro de la misma en forma fotográfica y/o digital. A fin de interpretar correctamente las imágenes observadas debe pensarse que existe una correspondencia uno a uno entre los puntos barridos sobre la muestra y los de la pantalla del tubo de rayos catódicos del sistema de visualización. Esta correspondencia obedece al sistema de bobinas deflectoras que barren la muestra en sincronismo con el barrido en la pantalla de video. Las distintas señales resultantes de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra se utilizan para modular el brillo uniforme, pero en la mayoría de las muestras esto no ocurre así debido a que dicha interacción es variable de una zona a otra. La interacción puede ser afectada por la topografía, composición, cristalinidad, propiedades eléctricas y magnéticas u otras características de la muestra.

La magnificación resulta del cociente entre el área barrida en el tubo de rayos catódicos y el área barrida en la muestra. Como el tamaño de la pantalla es fijo, el reducir el área barrida sobre la muestra se traduce en una mayor magnificación. El rango de magnificación del microscopio va desde ~10 a 200.000 aumentos.

2.4.b.I. 2º. Microanálisis por sonda de electrones (EDS-EDAX)

El microanálisis por sonda de electrones consiste en analizar los rayos X generados por una muestra que ha sido bombardeada con un haz de electrones. Los valores de longitud de onda e intensidad de las líneas del espectro característico emitido, permiten realizar análisis químico en áreas muy pequeñas. El análisis cualitativo consiste en la identificación de los elementos presentes a partir de su correspondiente longitud de onda, mientras que en el análisis semi-cuantitativo las intensidades son comparadas, en general, con las muestras patrones de composición conocida. Las intensidades medidas deben ser corregidas por efecto del instrumento utilizado, como así también por el fondo, cuya fuente principal es el espectro continuo de rayos X.

El análisis de los rayos X implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Existen dos formas para llevar a cabo estas mediciones: en el sistema denominado dispersivo en longitudes de onda, los rayos X son dispersados por un cristal analizador, vía la difracción de Bragg, estos rayos X difractados son registrados en un contador proporcional de gas. En el otro sistema, denominado dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes del sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible; y la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos, donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente. El método en éste último caso requiere, no solo un detector proporcional de energía incidente, sino también con una buena resolución en energías y es por eso que en lugar de un detector de gas se utiliza un detector de estado sólido de Si (Li) que tiene una resolución muy superior. Los datos obtenidos fueron los promedios estadísticos de al menos 10 determinaciones.

2.4.b.II. Equipamiento.

Las medidas fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS, modelo SEM 505, con un sistema de microanálisis de energía dispersiva de RX (EDS), EDAX 9100. Las condiciones en que fueron tomadas las micrografías se especifican en cada una de ellas.

2.4.b.II.1º. Mapeo por microsonda electrónica (EDS).

Dado que el microscopio SEM utilizado, está provisto de una microsonda de electrones, constituyendo un método importante para la determinación de la composición elemental de las superficies y la sonda del analizador EDS-EDAX puede detectar hasta una profundidad de 1 μm , es posible realizar un mapeo de elementos proporcionando información gráfica sobre su distribución.

El sistema de microanálisis usa un detector de ventana ultrafina (UTW), y para la realización de un mapeo de los elementos las imágenes son digitalizadas por un programa computacional (Soft Imaging Sistem ADDA II) que permite obtener imágenes donde se observa la distribución de puntos para cada elemento (conforme a su concentración).

2.4.c. Espectroscopía Vibracional

2.4.c.I. Espectroscopía vibracional Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La radiación infrarroja ocurre en la región del espectro electromagnético comprendida entre el visible y las microondas (10000 a 30 cm^{-1}). Las unidades más utilizadas para la longitud de onda (λ) son los μm y para el número de onda (ν) cm^{-1} . La expresión $\nu = 10000/\lambda$ (μm) convierte una unidad en otra.

Esta región del espectro electromagnético se divide en IR próximo (entre 10000 y 4000 cm^{-1}); IR propiamente dicho (entre 5000 y 660 cm^{-1}) y lejano (entre 660 y 30 cm^{-1}).

Por otra parte, es posible considerar la energía total de una molécula como el resultado de la contribución de tres componentes: la energía correspondiente a su rotación, aquella asignada a la vibración de los átomos que la constituyen y la asociada al movimiento o salto de los electrones en la molécula (transición electrónica).

Los espectros vibracionales puros son observados en el rango que va desde ~ 100 hasta 1 μm de longitud de onda. El valor de la energía queda expresado por la relación:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$

Donde h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ Joul.seg, c = velocidad de la luz = $2,9979 \times 10^{10}$ cm seg^{-1} , ν = frecuencia de la radiación expresada en Hz (seg^{-1}), λ es la longitud de onda de la misma, expresada en cm y $\bar{\nu}$ el número de onda expresado en cm^{-1} . De aquí que la energía de: $1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \times 10^{-23}$ Joule.

La radiación infrarroja posee la suficiente energía como para causar transiciones traslacionales, rotacionales y vibracionales de la molécula.

En una molécula, los niveles energéticos se encuentran cuantizados. En un oscilador armónico sólo son permitidas aquellas transiciones entre dos niveles adyacentes, de modo que $E = (u + 1/2)h\nu$, donde u es el número cuántico vibracional (0,1,2,3...). En el caso más simple de una molécula diatómica, de masas m_1 y m_2 , la energía absorbida cuando la molécula pasa de un estado cuantizado a otro queda expresada de la siguiente forma:

$$E = h/2\pi \sqrt{(K/\mu)}, \quad (1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2)$$

K : es la constante de fuerza entre dos átomos en el enlace químico [31].

Existe la siguiente relación empírica

$$K = 1,86 \cdot 10^5 / (r - d_{ij})^3 \quad \text{en dina/cm}$$

r : es la distancia inter-iónica,

d_{ij} : es una constante característica de la posición de los átomos en el sistema periódico.

Una expresión de gran utilidad que relaciona K y distancia interatómica es la siguiente:

$$K = 1,67 N (x_A x_B / r^2)^{3/4} + 0,30 \cdot 10^5 \quad \text{en dina/cm}$$

x : representa la electronegatividad de los átomos que forman parte del enlace y

N : es el orden de enlace [32].

Independientemente de la expresión que se utilice, puede establecerse que a mayor masa reducida menor será la energía (o frecuencia) de la vibración y que a una mayor fuerza del enlace le corresponde una menor longitud del mismo. Esto significa que es posible observar zonas de vibración características para los enlaces entre diferentes átomos o diferentes órdenes de enlace. Por ej. : C–C~ 1000 cm^{-1} , C=C~ 1650 cm^{-1} , C≡C~ 2200 cm^{-1} , C≡O~ 2138 cm^{-1} , C–H~ 2861 cm^{-1} [31].

Los modos de vibración activos en IR quedan determinados por las características de simetría de la especie, de tal forma que una disminución de la misma va acompañada por la activación y el desdoblamiento de algunos modos. En particular, existen reglas de selección que determinan el número de bandas o desdoblamiento de los modos según la simetría del sitio puntual la que debe ser subgrupo del grupo espacial cristalino y del grupo puntual molecular (tetraédrico ideal o T_d).

Al absorber una molécula frecuencias de entre 10000 y 100 cm^{-1} , la misma se convierte en energía vibracional de la molécula. El espectro vibracional aparece como una serie de bandas en vez de líneas, debido a que cada variación de energía vibracional coincide con una serie de variaciones de energías rotacionales, las líneas se superponen dando lugar a las bandas observadas. El espectro infrarrojo se origina de transiciones entre los niveles de energía rotacional y vibracional con la correspondiente absorción o emisión de energía a frecuencias discretas, correspondiendo a ciertos modos normales de vibración de las moléculas o grupos superficiales. El número de modos vibracionales aumenta con la complejidad de la molécula; existen $3n-6$ modos normales para una molécula no lineal y $3n-5$ para una molécula lineal, compuestas por n átomos. Si el movimiento (grado de libertad) es acompañado por una variación del momento dipolar de la molécula (variación de las posiciones de los centros de carga positiva y negativa) la radiación infrarroja puede ser absorbida o emitida a esta frecuencia y por lo tanto esta vibración es activa al infrarrojo. El movimiento de traslación no altera el momento dipolar de la molécula y, por eso no genera bandas en la región del infrarrojo.

Los modos vibracionales pueden ser:

Estiramiento: aquellos donde ocurren variaciones en las distancias entre los átomos a lo largo de las uniones químicas que los conectan. Pueden ser simétricas si las variaciones de longitud de las uniones ocurren en la misma dirección, o asimétricas, si ocurren en direcciones opuestas. Corresponden a $n-1$ de los modos vibracionales posibles.

Deformación: aquellas que dan lugar a la curvatura periódica de la molécula (modificación de los ángulos de unión). Son de más baja energía que las de estiramiento debido a que las fuerzas involucradas son menores. Hay varios tipos de deformaciones: balanceo, torsión, aleteo, etc. Corresponden a $2n-5$ modos vibracionales posibles.

En general todos los átomos de una molécula están involucrados en un modo vibracional, es más, la mayoría de los movimientos están frecuentemente concentrados en una unión o un grupo de átomos. En este caso, las masas de los átomos en este grupo es una constante de las fuerzas asociadas a las uniones entre las que gobierna la frecuencia de vibración. Por esta razón a una misma frecuencia, aproximadamente, se observa para un grupo dado de distintos compuestos. Estas frecuencias de grupo permiten identificar estructuras que en general absorben en un región espectral entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Grupos de superficie y moléculas adsorbidas son normalmente identificadas por comparación de sus frecuencias de absorción con frecuencias de grupos de espectros de compuestos conocidas. El espectro de las moléculas adsorbidas tienden a asemejarse con los espectros de estas moléculas en estado líquido, además las interacciones con una superficie pueden desplazar la frecuencias a valores mayores o menores, lo mismo que conducir a la aparición de nuevas bandas por variaciones del momento dipolar en vibraciones que normalmente no se exhibían.

El objetivo de la técnica es determinar grupos funcionales contenidos en un material. Cada grupo funcional absorbe a una frecuencia característica en el infrarrojo. Por lo tanto un gráfico de intensidad de radiación versus frecuencia (espectro infrarrojo) constituye una impresión digital de los grupos identificables de la muestra desconocida. No se conoce, un detector infrarrojo que pueda detectar al mismo tiempo frecuencia e intensidad de radiación con buena resolución. Los detectores normalmente usados en infrarrojo, termocupla, son detectores de integración. Informan una media de todas las frecuencias que llegan al detector en una única lectura de intensidad. Para resolver este

problema se utiliza una combinación de dos técnicas: una dispersiva, donde cada elemento de frecuencia es observado por un tiempo y una de transformada de Fourier, que convierte la información de frecuencia en audio frecuencia, donde el detector y los sistemas electrónicos son capaces de sensor ambos, frecuencia e intensidad. Los instrumentos dispersivos fueron usados por varias décadas, a lo largo de las cuales se fueron introduciendo varias mejoras con los avances tecnológicos, como sustitución de prismas por redes para mejorar la resolución y dispersión, etc. [33].

Algunas ventajas de la espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier son [34]:

- las radiaciones penetran el sólido másico.
- permite determinar la naturaleza de especies químicas superficiales
- sensibilidad de monocapa
- permite distinguir según tipo, concentración y fuerza de los enlaces químicos
- permite trabajar *in situ* (alta T, baja presión)

Entre las limitaciones pueden enunciarse las siguientes:

- los óxidos usualmente usados como soportes absorben señales debajo de 1000 cm^{-1} interfiriendo con las señales superficiales
- no puede penetrar a través del agua, ya que ésta absorbe la radiación.

2.4.c.1.2°. Equipamiento

Los espectros fueron registrados en un espectrofotómetro de infrarrojo (FT-IR) modelo Brucker IFS-66v por transformadas de Fourier, registrando la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Pequeñas cantidades de sólido (inferior a 2 mg) fueron dispersadas en KBr utilizando el método de pastillado de forma de obtener una lámina translúcida.

2.4.c.II. Espectroscopía vibracional Raman

2.4.c.II.1°. Generalidades

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución, que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o sustancia, permitiendo así su identificación.

La luz puede interactuar de diferentes formas con la materia: siendo absorbida, emitida o dispersada. El proceso que gobierna las interacciones depende principalmente de aspectos relativos a la absorción y la reflexión de la luz del material estudiado.

La técnica de espectroscopía Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por un determinado material cuando se hace incidir luz monocromática sobre él.

Cuando se hace incidir luz sobre un conjunto de moléculas, los fotones de energía colisionan con las mismas y puede esperarse dos fenómenos, dependiendo del tipo de colisión: colisión elástica o inelástica. Si la colisión es elástica, los fotones desviados (es decir la radiación difundida) tendrán la misma energía que los fotones incidentes. Por otra parte, si la colisión es inelástica, los fotones desviados podrán tener una energía mayor o menor que la de los fotones incidentes, la cual es característica del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente.

Por consiguiente la radiación dispersada se clasifica de la siguiente forma:

| | |
|---------------------------------|------------------------------|
| $E_i = E_f$ [$\nu_i = \nu_f$] | dispersión Rayleigh |
| $E_i > E_f$ [$\nu_i < \nu_f$] | dispersión Raman Stokes |
| $E_i < E_f$ [$\nu_i > \nu_f$] | dispersión Raman anti-Stokes |

Todas las moléculas vibran en innumerables modos fundamentales de vibración y rotación; estas oscilaciones se presentan a energías (frecuencias) bien definidas en función de las masas de los átomos intervinientes y de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de una molécula le corresponderá un valor determinado de energía molecular.

Cuando una fuente de luz monocromática de frecuencia ν_0 (de energía mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales y/o rotacionales) incide sobre un sistema molecular, hace que el sistema vibre con una frecuencia superior no permitido (ν_{vib}). La molécula retorna rápidamente a un nivel energético permitido, emitiendo un fotón. La frecuencia a la que se libera dicho fotón va a depender del estado energético de la molécula. Este proceso de emisión de radiación es denominado dispersión (“scattering”).

Se tienen, tres componentes para la radiación dispersada: la primera correspondiente a la misma frecuencia de radiación incidente (dispersión de Rayleigh (dispersión elástica, ν_0); la segunda corresponde a las radiaciones dispersadas de mayor energía que la incidente ($\nu_0 \cdot \nu_{vib}$), (dispersiones anti-Stokes-Raman) y por último aquellas dispersadas a menor energía que la radiación incidente ($\nu_0 + \nu_{vib}$) (dispersiones Stokes-Raman).

Por lo que la energía dispersada, depende del nivel de energía del estado fundamental electrónico de la molécula en estudio, siendo de esta manera, el desplazamiento Raman observado una medida de las energías vibracionales de la molécula.

El espectro Raman, recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado (ν) al que se produce.

$$\nu = \nu/c = 1/\lambda \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Se debe destacar que la intensidad de la dispersión Rayleigh es bastante débil, mientras que las dispersiones Raman son mucho más débiles aún. Otro aspecto observado es que la dispersión Stokes-Raman es siempre más intensa que la correspondiente dispersión anti-Stokes-Raman, siendo este hecho explicable por el modelo cuántico cuando se considera los niveles de energía involucrados en los procesos. La diferencia entre la intensidad entre ambos efectos hace habitualmente se trabaje midiendo solo el efecto Stokes y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje.

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno a absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman.

En el campo de la catálisis, la espectroscopía Raman ha recibido recientemente una considerable atención, por ofrecer una serie de ventajas potenciales en relación a otras técnicas espectroscópicas vibracionales. De esta forma, por ejemplo, la espectroscopía Raman ofrece información tanto sobre las especies adsorbidas en la superficie como de la estructura del catalizador en condiciones reales de trabajo.

2.4.c.II.2º. Espectroscopía Raman Confocal o “Microanálisis Raman”

En esta técnica, un microscopio óptico es acoplado al laser y al espectrómetro. De esta manera, se genera un sistema capaz de obtener imágenes convencionales y obtener espectros Raman en el límite de difracción (del orden $\sim 1 \mu\text{m}$).

Dado que las lentes objetivo de los microscopios enfocan el rayo láser a varios micrómetros de diámetro, el resultado del flujo de fotones es mucho mayor que los que se logran con Raman convencionales. Esto tiene el beneficio añadido de una mayor desactivación de la fluorescencia. Sin embargo, el alto flujo de fotones también puede causar la degradación de la muestra, y por esta razón en algunos casos se requiere de un sustrato que conduzca térmicamente (lo que actúa como un disipador de calor) a fin de evitar que eso suceda.

Un microscopio Raman consta de un microscopio óptico estándar con un láser de excitación, un monocromador y un detector sensible (como un dispositivo de carga acoplada (CCD), o un tubo fotomultiplicador (PMT)). En la figura 2-1 se representa esquemáticamente el espectrómetro Raman Confocal.

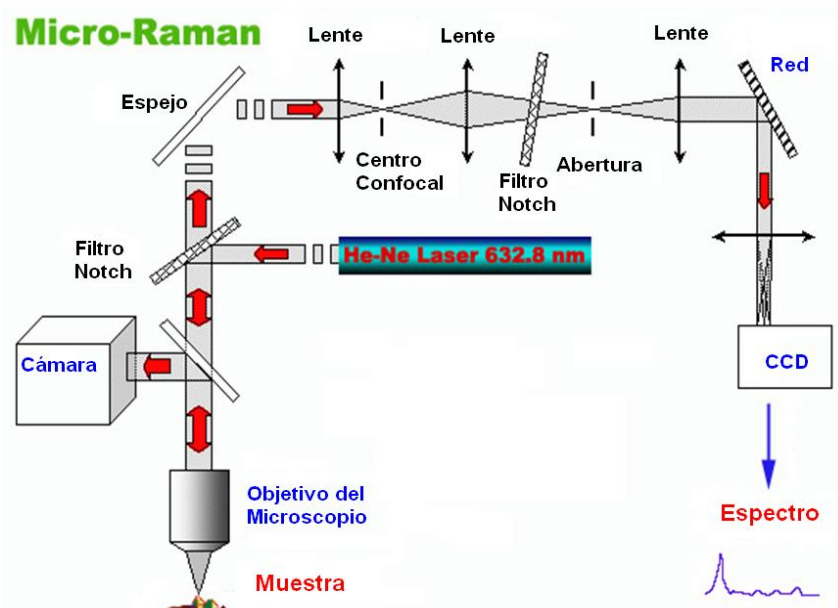


Figura 2-1: Representación esquemática del espectrómetro de Raman Confocal

2.4.c.II.3°. Equipamiento

Los espectros Raman se registraron en un equipo Raman LabRAM Infinity microprobe (Jobin Yvon) equipado con un detector enfriado con nitrógeno líquido y doble frecuencia laser Nd:YAG con línea de excitación a 532 nm. La potencia fue menor que 5mW y la resolución de 3 cm^{-1} realizado con un número de “scans” de 10.

El equipo utilizado para esta Tesis se encuentra en la “Unité de Catalyse et de Chimie du Solide”, UCCS - UMR CNRS - Université des Sciences et Technologies de Lille, Francia.

2.4.d. Espectroscopía por UV-Visible

1º. Consideraciones Generales

La región de longitud de onda entre 200 y 400 nm se conoce como ultravioleta. La región del visible, comprendida entre 400-700 nm, es responsable por el color de las sustancias y objetos. Es así, por ejemplo, cuando un pigmento se observa de color azul se debe a que absorbe la porción roja del espectro, haciendo que la luz transmitida sea azul.

La absorción de radiación ultravioleta o visible excita los electrones de la molécula, dando origen a las llamadas transiciones electrónicas. En estas transiciones, los electrones de valencia son promovidos de su estado normal (estado fundamental) a estados de más alta energía (estado excitado). De manera general, el tiempo en dicho estado excitado es del orden de 10^{-8} s, debido a que el exceso de energía es emitido rápidamente en forma de radiación (luminiscencia, fosforescencia) o en forma no radiativa (decaimiento térmico). Al hablar de espectroscopía de absorción (transmisión) UV-Visible, nos referimos a este tipo de relajación, o sea, sin emisión de luz.

Los electrones de valencia pueden generalmente, ser encontrados en uno o dos tipos de orbitales:

- orbitales ligantes simples, σ .
- orbitales ligantes π (uniones dobles y triples).
- orbitales no ligantes (par aislado de electrones).

Los orbitales σ ligantes tienden a tener una energía menor que los orbitales π ligantes, los cuales, a su vez, tienen una energía menor que los orbitales no ligantes. Cuando una radiación electromagnética de longitud de onda correcta es absorbida, ocurre una transición de estos orbitales hacia un orbital vacío, usualmente un orbital σ^* o π^* antiligante, figura 2-2.

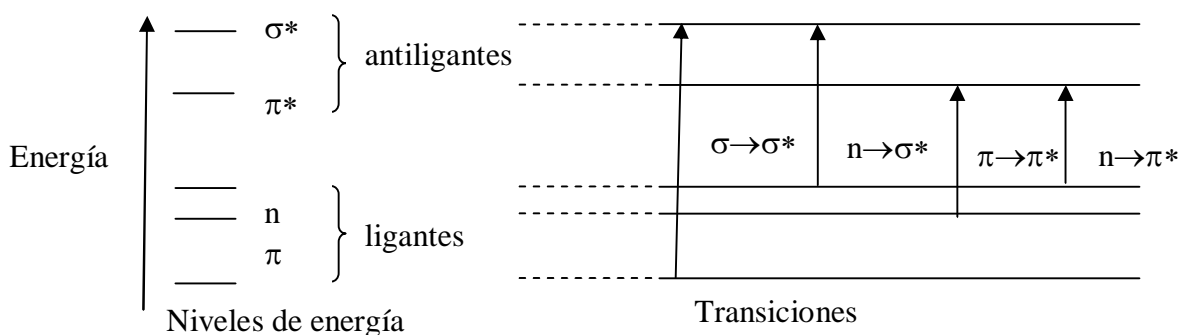


Figura 2-2: Transiciones electrónicas en espectroscopía ultravioleta/visible.

La diferencia exacta de la energía entre los orbitales depende del tipo de átomos presentes y de la naturaleza de las uniones.

Gran parte de las transiciones que involucran orbitales ligantes tienen alta energía, o sea, pequeños valores de longitud de onda, (recordar que: $E = h\nu = hc/\lambda$, donde c = velocidad de la luz, ν = frecuencia, λ = longitud de onda y h = constante de Planck) de modo que las únicas absorbancias observadas corresponden a las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.

Además de las transiciones anteriormente descritas, asociadas a sistemas moleculares, podemos observar en la región UV-Visible, transiciones relacionadas con los electrones de los orbitales d de los metales de transición. El conocimiento de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación son de gran importancia en para la comprensión de la acción catalítica.

Si tenemos un metal de transición d en entorno octaédrico (rodeado por seis cargas negativas o seis grupos dipolares (ligantes)), permite la descripción de cinco orbitales degenerados para el ión libre: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$. Al aproximarse los ligantes se rompe la degeneración provocando el desdoblamiento en dos tipos de orbitales: el primero, triplemente degenerado, constituido por los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (t_{2g}) y, el segundo, doblemente degenerado, formado por los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ (e_g). Dado que los orbitales t_{2g} poseen menor energía que los orbitales e_g , los t_{2g} tienen preferencia a ocupar los orbitales n , figura 2-3 (a). Este emparejamiento depende de la naturaleza y de la magnitud de la interacción del ligante con el metal.

Para el caso de una situación en la que cuatro cargas negativas o cuatro grupos dipolares se aproximen a un ión de un metal de transición, un entorno tetraédrico, la energía del conjunto doblemente degenerado d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ (e) es menor que la del conjunto triplemente degenerado d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (t_2), como se presenta en la figura 2-3 (b).

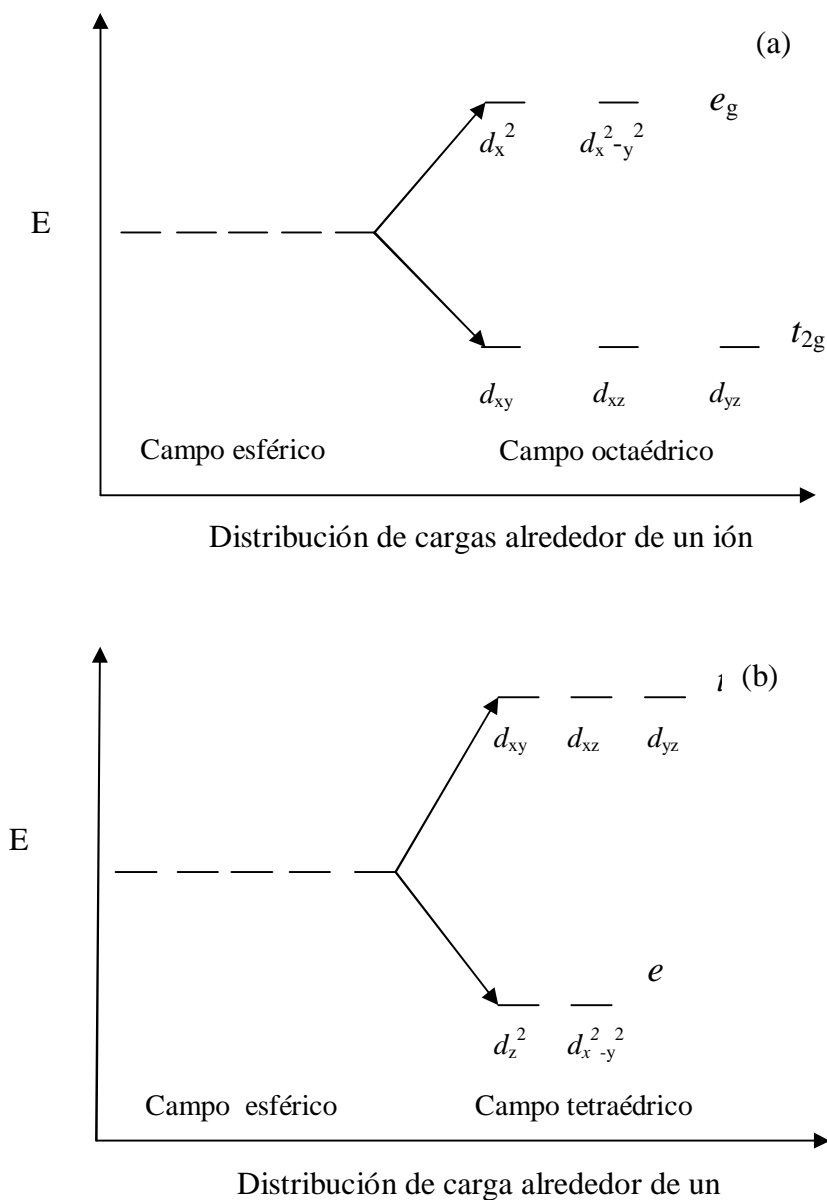


Figura 2-3: Desdoblamiento de energía del orbital d en un campo (a) octaédrico y (b) tetraédrico.

Tanto para geometrías octaédricas como tetraédricas se puede definir la dimensión de Δ_0 y Δ_T respectivamente (a veces llamado $10Dq$ o parámetro de campo cristalino) que corresponden a una aproximación bastante simple de la energía necesaria para que ocurran transiciones electrónicas entre diferentes conjuntos de orbitales. En términos relativos, tenemos que $\Delta_T = 4/9\Delta_0$. Es importante mencionar que, dependiendo de la geometría de los ligantes alrededor del ión metálico, pueden ocurrir distintas formas de desdoblamiento de los orbitales. Sin duda, las situaciones descriptas: geometría octaédrica y tetraédrica constituyen los casos más simples.

En general existen diversos estados electrónicos posibles que corresponden a distribuciones particulares de dos o más electrones de los orbitales d . Estos estados de diferentes energías se originan debido a las interacciones de los electrones entre sí, lo que provoca, en algunos casos, espectros relativamente complicados. En otras palabras: para cada configuración d^n ($n > 1$), se puede generar varias configuraciones $(t_{2g})(e_g)$, que dan origen a diferentes estados, los que se desdoblan en función del campo aplicado (campos fuertes y débiles), con sus multiplicidades. Los estados se pueden deducir por la aplicación de reglas de obtención de microestados (*term symbols*) [35]. A partir de estos diagramas se puede obtener, para todas las configuraciones d^n , el estado fundamental y, considerando las reglas de selección básicas de la espectroscopía, o sea, que si una transición que involucra cambios de multiplicidad es prohibida, podemos determinar los estados excitados para las transiciones permitidas.

Además de las reglas que prohíben transiciones por la multiplicidad, como las transiciones que implican una modificación del número de electrones con spin desapareado, hay otra regla de selección más importante y que establece que tampoco se permiten transiciones que involucren redistribución de los electrones en una única capa cuántica, o sea, no se observan transiciones entre diferentes estados de una configuración d^n [36]. Esta regla recibe el nombre de Regla de Selección de Laporte [37]. Por consiguiente, considerando las reglas de selección, rigurosamente no se puede observar ninguna transición que involucre transiciones internas de electrones d con la consecuente absorción en el espectro de la región UV-Visible.

Al romperse esta regla de selección, origina bandas débiles de intensidad cuando los iones de los metales de transición d forman parte de compuestos (óxidos por ejemplo) o complejos.

Tipifican la ruptura de la regla dos situaciones:

- cuando un ión de metal de transición está en un entorno sin centro simétrico (ausencia de elementos de simetría centro de inversión) pueden combinarse dos orbitales d del metal con el p del átomo ligante. De la combinación se observa una disminución del carácter d , pudiendo ocurrir transiciones. A mayor combinación, más permitida será la transición.
- Cuando el ión metálico de transición d está en un entorno centro-simétrico. En este caso, al ser ejecutada una vibración molecular, el ión metálico puede permanecer fuera del centro de simetría, causando con esto diferencias en las combinaciones de los orbitales d y p , creando, así, las condiciones para una transición. Este mecanismo es menos eficiente que el descrito anteriormente.

En función de estas consideraciones, podemos suponer el siguiente orden de intensidades para las transiciones:

prohibidas por spin < prohibidas por Laporte < transiciones en entorno tetraédrico << transiciones permitidas

De manera general, los espectros de compuestos de metales de transición d , tanto en solución como en estado sólido (policristalino), son constituidos por un conjunto de bandas débiles, generalmente grandes, con valores de ϵ_{\max} (solución), generalmente menores de 50, y situadas en valores altos de λ (350-700 nm). Dichas bandas son, sin duda, atribuidas a las transiciones $d-d$, son responsables del color de los compuestos de los metales de transición d .

Por un lado, a valores altos de λ tenemos las transiciones $d-d$, a valores más bajos (generalmente menores de 350nm) se observan bandas mucho más intensas (ϵ_{\max} del orden de 10^4 - 10^5), que corresponden a las transiciones electrónicas permitidas, o sea, las llamadas bandas de transferencia de carga (TC). Dichas bandas son de gran importancia y útiles en el estudio de caracterización de catalizadores.

El espectro de absorción usualmente se obtiene a través del monitoreo de la intensidad de la radiación incidente (I_0) y transmitida (I). Si c es la concentración molar

de las especies que absorben, en una capa de solución de espesor l (longitud del camino óptico), de acuerdo a la ley de Beer,

$$\log I_0 / I = \varepsilon.l.c = A \quad (1)$$

donde ε es la absorptividad molar y, A , la absorbancia. $(I_0 / I) \times 100$ es el porcentaje de transmitancia.

La obtención de los espectros de las muestras sólidas, en casos bastantes favorables, se puede realizar a través de técnicas de pastilla de KBr o emulsiones en Nujol, como los utilizados para espectroscopía FT-IR. Aún, los espectros son de baja calidad, baja reproducibilidad y los parámetros de la ley de Beer pierden su significado inicial.

2º. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Los catalizadores, en su gran mayoría, son sólidos policristalinos puros o incorporados a diferentes matrices sólidas, que poseen generalmente, elevadas áreas superficiales, lo que genera grandes perturbaciones en los espectros de absorción, asociadas a la dispersión de la luz. Este fenómeno es más pronunciado en las regiones del infrarrojo, visible y ultravioleta, justamente es el fenómeno que abre perspectivas para la utilización de la Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) en el estudio y caracterización de sólidos, y por consiguiente, su aplicación.

La reflectancia difusa puede utilizarse en las regiones del infrarrojo, visible y ultravioleta y, en principio, se puede usar no sólo en las propiedades del sólido (bulk) sino también en aspectos de la superficie de los catalizadores [36].

En la región de número de onda entre $500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ ($2000\text{-}200\text{nm}$) se pueden obtener información sobre los catalizadores como: i) vibraciones y transiciones electrónicas de las moléculas adsorbidas; ii) transiciones provenientes de los iones de metales de transición (TMI); iii) transiciones electrónicas entre los ligantes y los TMI y iv) transiciones electrónicas involucrando defectos y la banda prohibida. La energía de la banda prohibida es a diferencia entre la banda de conducción (vacía) y la banda de valencia (llena), caracterizada por una absorción continua que se inicia con un número de onda característico, extendiéndose hasta valores altos de número de onda [38].

De la técnica DRS se debe resaltar primero, el carácter cuantitativo de la técnica; y segundo la posibilidad de aplicación de la misma en estudios *in situ*, en combinación con planeamientos experimentales y medidas catalíticas *on line*, lo que permite un desarrollo de importantes relaciones estructura-actividad.

Una desventaja de DRS es que los espectros son complejos y, no es raro que muestre bandas largas y superposiciones de bandas [39,40,41].

Debido a que las dimensiones de una partícula de un catalizador son comparables con la longitud de onda de la radiación utilizada en su análisis (UV, Vis, NIR), es imposible distinguir los diferentes fenómenos asociados a la dispersión de la luz: reflexión, refracción y difracción. En la reflectancia difusa, la intensidad de la luz dispersada por una fina capa de catalizador, fuertemente compactado, se compara con la luz dispersada por una capa infinita de una referencia que no absorbe (blanca). La relación de la luz dispersada por el catalizador y la de referencia, registrada en función de la longitud de onda, constituye el espectro de reflectancia difusa.

El material de referencia utilizado debe reflejar totalmente la luz en el rango más amplio posible de longitudes de onda. Generalmente se emplea MgO o BaSO₄ de elevada pureza, y también revistiendo internamente las esferas de integración (ver más adelante).

El modo más común de iluminar la muestra es por iluminación directa, que consiste en la incidencia de la luz que ilumina tanto la muestra como la referencia, perpendicularmente. La primera capa de partículas dispersadoras, aleatoriamente orientadas, dispersan la luz en todas direcciones -independientemente del ángulo de incidencia- asegurando una iluminación difusa de las otras partículas. La luz dispersada por la muestra y por la referencia es registrada por una esfera de integración, y detectada por un detector de PbS (NIR) o por una fotomultiplicadora (visible y UV), situada en la parte superior de la esfera, como se muestra en la figura 2-4.

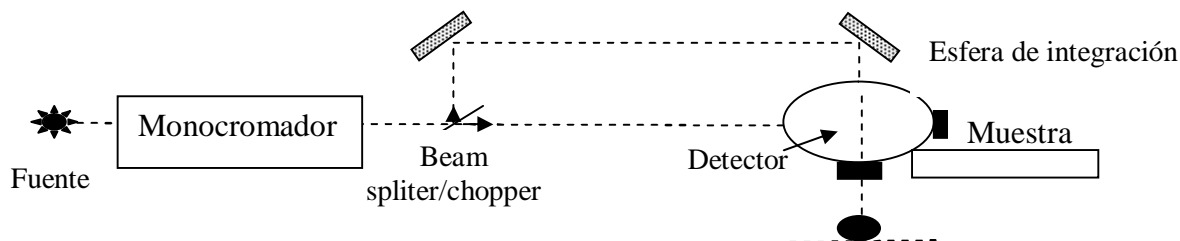


Figura 2-4: Esquema de un espectrofotómetro con una esfera de integración.

Para que la esfera disperse toda la luz sin absorber ninguna longitud de onda, se la reviste perfectamente con un pigmento blanco. El espectro experimental consiste en una parte de absorción y una parte de dispersión.

La ecuación básica para describir el fenómeno de reflexión difusa es una ecuación de transferencia de radiación:

$$-dI/\kappa\rho dS = I-j/k \quad (2)$$

Donde I es la intensidad de la luz incidente, de una dada longitud de onda; dI/dS es la variación de la intensidad con el camino óptico; ρ es la densidad del medio; κ es un coeficiente de atenuación, relacionado con la pérdida total de radiación debido a la absorción y/o dispersión y, j , es la función de dispersión.

Esta ecuación se puede resolver introduciendo simplificaciones, relacionadas con condiciones experimentales fáciles de obtener propuestas por Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M). Bajo ciertas restricciones experimentales [42], la función de remisión de SKM se comporta de manera similar al coeficiente de absorción.

De esta manera, la técnica de DRS ofrece un acercamiento teórico y experimental para obtener espectros de la región ultravioleta, visible e infrarrojo cercano para muestras capaces de producir una fuerte dispersión de la radiación.

Consecuentemente, la espectroscopía de Reflectancia Difusa es una técnica que ha sido usada, comúnmente, para determinar la simetría y el entorno de iones de metales de transición, por ejemplo, en catalizadores oxídicos soportados.

La técnica DRS es adecuada para la caracterización de iones de metales de transición soportados, ya que mide no solamente las bandas de transición d-d, sino también las transferencias de carga (TC).

El equipo básico está constituido por una fuente, un sistema óptico, un detector, una esfera de integración y una computadora que controla las funciones del espectrofotómetro, hace la adquisición de los datos y su tratamiento. El tratamiento consta de la sustracción de la línea de base, el cálculo de la función SKM y la disponibilidad de los resultados, en forma de espectros, en escala linear o logarítmica de intensidad, en función de la longitud de onda o el número de onda.

3°. Equipamiento

Los espectros de reflectancia difusa se realizaron con un espectrofotómetro Varian Super Scan 3 de UV-visible equipado con una cámara de reflectancia difusa con esfera integradora de 73 mm de diámetro y superficie interna de sulfato de Ba y del “composito” $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$. El rango cubierto fue de 200-800 nm.

2.4.e. Resonancia magnética nuclear: MAS NMR

2.4.e.I°. Consideraciones Generales

La resonancia magnética nuclear es un método espectrométrico de análisis, que se basa en la absorción de energía en la zona de la radiofrecuencia por parte de los núcleos de algunos átomos, cuando éstos se colocan en un campo magnético externo intenso y de alta homogeneidad. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura molecular. En principio es aplicable a todos los núcleos con espín nuclear distinto de cero, los que poseerán un momento magnético y uno angular. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par (como el ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S). Los núcleos más importantes en química orgánica son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N . Otros núcleos importantes: ^7Li , ^{11}B , ^{27}Al , ^{29}Si , etc. Se prefieren los núcleos de número cuántico de

espín nuclear igual a 1/2, ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de NMR.

Una dificultad del método reside en la abundancia natural del núcleo en estudio. En efecto, la mayor parte de los núcleos estables no poseen momento magnético y los isótopos observables están a menudo en cantidades muy bajas y la intensidad de la señal depende de la concentración de los núcleos activos.

El momento magnético de espín nuclear (μ_I) está asociado a I (número cuántico de espín) siguiendo la relación:

$$\mu_I = \gamma I \hbar, \hbar = h / 2\pi$$

h: es la constante de Planck, γ : es la relación giromagnética nuclear que está especificada para cada isótopo.

En presencia de un campo magnético externo, μ_I puede orientarse con referencia dicho campo en las direcciones $2I+1$ correspondientes cada una a los valores de diferencia de energía, creándose así $2I+1$ valores de energía distintos, niveles de energía Zeeman. La resonancia magnética nuclear consiste en inducir una transición entre estos niveles de energía tal que $\Delta m = \pm 1$ de manera de modificar su población ("m" número cuántico magnético) [43].

Los datos son reportados en base al parámetro δ , desplazamiento químico, el cual relaciona la resonancia observada para la muestra problema con aquella del compuesto de referencia. El desplazamiento químico está asociado con la protección del campo magnético externo producida por los electrones que rodean al núcleo en cuestión. Este puede tener diferentes valores en diferentes partes de la molécula y también depender de la orientación de la molécula respecto del campo externo.

En solución, los movimientos de las moléculas hacen que la mayoría de las interacciones magnéticas sean promediadas, de esta manera sólo la parte isotrópica de estas interacciones puede observarse. Por otra parte, en estado sólido las diferentes interacciones sufridas por los espines nucleares aparecen con una anisotropía de

orientación que se traduce en un alargamiento importante de las líneas y la aparición de diferentes resonancias sobre la dirección de observación.

La anisotropía del desplazamiento químico puede proveer información valiosa sobre el entorno de moléculas adsorbidas o núcleos pesados en la estructura del sólido.

Los espectros de NMR de estado sólido difieren según el tipo de núcleo en estudio. En nuestro caso, el isótopo en estudio es ^{27}Al , con una abundancia natural de 100%, siendo un núcleo de espín nuclear 5/2. A diferencia de la solución, los núcleos presentan en NMR de sólidos líneas bastantes anchas debida a dos fenómenos físicos: la interacción dipolar y la anisotropía del desplazamiento químico. La interacción dipolar originada en el campo magnético crea un nivel de cada átomo por los momentos magnéticos nucleares de átomos vecinos. Resulta en una modificación de los niveles de energía y en consecuencia un ensanchamiento de la línea. La rotación rápida de la muestra alrededor de un eje (con ángulo 54.7°), en referencia a un campo magnético, permite anular un término que interviene en la expresión de la interacción bipolar, y entonces la señal de NMR se vuelve más fina. Esta técnica llamada “Rotación de Angulo Mágico”, conocida por las siglas MAS-NMR, es la que se utilizó para caracterizar los “compositos” preparados. El segundo fenómeno que origina el ensanchamiento de la línea es la anisotropía del desplazamiento químico, que puede ser a su vez promediada por la aplicación de dicha técnica. La rotación de la muestra engendra, sistemáticamente, la aparición de bandas de rotación espaciadas de la frecuencia de rotación y centradas sobre el pico anisotrópico.

2.4.e.IV. Equipamiento

Los análisis NMR de ^{27}Al se realizaron con un espectrómetro Bruker ASX400 (9.4 T) operando a la frecuencia Larmor ^{27}Al de 104.3 MHz usando patrones de 4 mm. Los espectros ^{27}Al - MAS NMR se registraron mediante un pulso de adquisición simple con pequeño ángulo ($\pi/12$) para asegurar una excitación de transición central y ciclos de 5 seg. La referencia usada fue a 0 ppm relativa a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M en solución acuosa.

El equipo utilizado para esta Tesis se encuentra en la “Unité de Catalyse et de Chimie du Solide”, UCCS - UMR CNRS - Université des Sciences et Technologies de Lille, Francia.

2.4.f. Parámetros texturales y medidas de superficie mediante BET

2.4.f.I. Consideraciones Generales

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos.

El método básico de medición de área superficial (Método BET) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como absorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones. Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen).

Usando N_2 , el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$SA \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.35 V_m \text{ (cm}^3 \text{ (CNTP)/g)}$$

Donde 4.35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N_2 .

Pese a que el modelo de BET ha sufrido varias críticas debido a que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del modelo [44], es el método más ampliamente usado para determinar área superficial de sólidos. En el rango de presiones relativas 0.05-0.35 es capaz de interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el V_m computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa sobre la superficie externa de los microporos [45]. En este caso es recomendable utilizar el término “área aparente”.

2.4.f.II. Equipamiento

El análisis textural se hizo mediante isoterma de adsorción de N_2 a 77 K en un equipo automático Micromeritics ASAP 2020 determinando la superficie específica aparente (S_g), el volumen total de poros (V_p) y de microporos (V_o). La desgasificación se realizó a 100 °C por debajo de 30 μm Hg.

2.4.g. Análisis térmicos

Los métodos de análisis térmicos se basan en la medida de la relación entre la temperatura y alguna propiedad de un sistema, como la masa o el calor de reacción. Los métodos térmicos más utilizados son tres,

- Análisis termogravimétrico, TGA
- Análisis térmico diferencial, DTA
- Reducción por temperatura programada, TPR.

2.4.g.I. Análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial en atmósfera inerte (DTA)

1º. Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua, en atmósfera controlada, la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 1200 °C. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras. También se puede representar la derivada de la masa en función de la temperatura (o tiempo, dependiendo si la experiencia es estática o dinámica), generándose un termograma diferencial.

El aparato para realizar un análisis termogravimétrico, se denomina termobalanza, que incluye: Una balanza analítica, horno, mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y equipo opcional para trabajar en vacío o en atmósfera controlada a presión controlada.

Un cambio de masa origina un desequilibrio en el brazo y un cambio en la trayectoria del haz luminoso que se detecta con fotocélulas. La corriente resultante se amplifica y se registra, además de alimentar la bobina del galvanómetro, haciendo que el haz regrese a su posición inicial. La carga máxima de la balanza suele ser de 2.5 g, detectándose cambios del orden del mg con una precisión relativa de ± 0.1 %. El incremento de temperatura puede realizarse desde 0.5 hasta 25 (°C/min).

Las temperaturas se miden por medio de termocuplas. Estos suelen ser de Pt-Rh, Fe-constantan (*constantan* es una aleación de 60 % Cu y 40 % Ni), Cr-alumel (*alumel* es una aleación de 94 % Ni y pequeñas cantidades de Si, Al, Mn), dependiendo de las temperaturas máximas que se desee alcanzar.

Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

2°. Análisis térmico diferencial

Mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas. La muestra de referencia inerte suele ser alúmina o carburo de silicio, sometiéndose ambas a un incremento de temperatura a velocidad constante.

Las características fundamentales que debe cumplir el material de referencia son:

- no experimentar procesos térmicos en el intervalo de temperatura a estudiar,
- no reaccionar con el crisol que lo contiene o con los termopares,
- presentar una conductividad térmica similar a la de la muestra.

Las gráficas presentan picos positivos o negativos, correspondientes a procesos exotérmicos o endotérmicos.

Los cambios térmicos están asociados a fenómenos físicos o químicos. En los procesos físicos endotérmicos están incluidos la fusión, vaporización, sublimación y desorción. La absorción y adsorción suelen ser procesos endotérmicos y las transiciones cristalinas pueden ser tanto exotérmicas como endotérmicas. Las reacciones químicas pueden ser igualmente endotérmicas y exotérmicas.

Las aplicaciones más comunes del análisis térmico diferencial son: Determinación de cambios de fase (fusión, cristalización, sublimación, cristal A – cristal B), estudios de reacciones químicas, estudios de procesos de desorción, etc.

Las cantidades pesadas de la muestra y la sustancia de referencia se colocan en dos platillos indicados correctamente. Cualquier diferencia de temperaturas entre el termopar de la muestra y el de referencia, conectados en serie, se traduce en una corriente que se amplifica y se registra. Al igual que en la termogravimetría se puede trabajar a vacío y en atmósferas controladas.

3º. Equipamiento

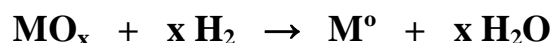
El análisis térmico TG-DTA se realizó con un equipo Shimadzu Thermolalyzer en atmósfera de aire entre temperatura ambiente y 1000 °C.

2.4.g.II. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción térmica a temperatura programada es una técnica relativamente nueva que se usa para la caracterización de materiales oxídicos. Esta técnica, sencilla en su concepto y aplicación, se basa en la reducibilidad de los mismos, permitiendo obtener información no solo de naturaleza puramente analítica, sino también y más importante, de la condición de las especies presentes.

Al comenzar la experiencia de reducción a temperatura programada, el gas reductor (usualmente mezclas de H₂/N₂) se hace fluir sobre una cantidad fija del sólido a bajas temperaturas, hasta entrar en régimen. La temperatura se aumenta gradualmente a una velocidad lineal.

El consumo de H₂ se detecta por medio de una celda de conductividad térmica. Como es ampliamente conocido, el perfil típico de TPR (H₂ consumido vs. Temperatura) muestra una o más señales en el proceso de reducción para componentes metálicos, de acuerdo a la reacción general:



Asimismo en el proceso de reducción pueden estabilizarse óxidos metálicos con estados de oxidación menores, dependiendo de las características redox de los elementos.

Resulta conveniente medir el consumo de hidrógeno por las diferencias en la conductividad térmica del gas antes y después de la reducción. Esto se logra fácilmente usando bajas concentraciones del mismo en nitrógeno o argón (ej. 5-10 % H₂/N₂).

Para realizar una medida se parte de una determinada cantidad de muestra (~ 50-200 mg) la que se coloca en el reactor y se la somete a una corriente gaseosa que pasa a través del sistema a una velocidad de flujo de aproximadamente 50-60 cm³/min.

El gas reductor pasa a través de un catalizador de desoxigenación, una trampa de frío y un brazo de la celda de conductividad térmica para luego entrar en el reactor en donde se calienta a una velocidad lineal programada (1-20 °C/min).

Al salir del reactor pasa por otra trampa de enfriamiento que contiene un tamiz molecular u otro absorbente (para remover los productos de reacción) y entra al otro brazo de la celda de conductividad térmica en la cual se detecta por comparación entre las dos ramas el cambio en la concentración de hidrógeno. El cambio en la concentración de hidrógeno en función del tiempo es graficado por un registrador. Dado que el flujo de gas es constante, el cambio en dicha concentración es proporcional a la velocidad de reducción. Los distintos procesos de reducción de la muestra aparecen como picos en el perfil del diagrama de reducción a temperatura programada.

2.4.g.II.2°. Equipamiento

Las medidas se realizaron utilizando un equipo diseñado en nuestro laboratorio provisto de un reactor fijo. El gas utilizado en todas las experiencias consistió en una mezcla de 10 % de H₂ – 90 % de N₂, el caudal del mismo se mantuvo entre 60 y 100 cm³/min y la velocidad de calentamiento en 10 °C/min, la temperatura máxima alcanzada fue de 1000 °C. En todos los casos el peso de la muestra fue de ~ 50 mg. El H₂ consumido se detectó mediante una celda conductrimétrica.

2.4.h. Análisis cuantitativo por absorción atómica (AAS)

2.4.h.I. Consideraciones generales

La espectroscopía Atómica es un método instrumental que se basa en la absorción, emisión y fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas. Se emplean principalmente radiaciones del espectro ultravioleta (UV) y visible, y rayos X.

Para obtener un espectro de radiaciones de longitudes de ondas específicas, o rangos pequeños en lugar de bandas, es necesario que las partículas de la muestra se descompongan en partículas elementales gaseosas, proceso conocido como *atomización*. La técnica de atomización más usada es la de absorción atómica con llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno [46].

Entre las ventajas de este método se cuentan: gran especificidad, amplio campo de aplicación en la química analítica, excelente sensibilidad a pequeñas concentraciones del orden de las ppm, rapidez en la determinación y gran selectividad.

Dentro de este método instrumental pueden emplearse tipos de espectroscopía como *emisión atómica* (la muestra es atomizada en la llama y actúa como fuente de radiación) y *absorción atómica* (donde la muestra se atomiza en la llama pero existe una radiación externa que produce la excitación de los electrones al estado excitado).

Aplicación: La Espectroscopía de Absorción Atómica constituye un método sensible para la cuantificación de más de 60 elementos. Pueden analizarse elementos metálicos como aluminio, calcio, cadmio, cromo, litio, hierro, magnesio, potasio y sodio, en un orden de detección entre las 3×10^{-4} ppm a las 20 ppm.

2.4.h.II. Equipamiento

El análisis químico de los compuestos disueltos en las soluciones de impregnación se llevó a cabo mediante la técnica de Absorción Atómica con un espectrómetro IL-457.

2.4.i. Análisis químico cuantitativo por ICP.AES

2.4.i.I. Consideraciones generales

La técnica ICP.AES (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy) es una de las técnicas cuantitativas disponibles en espectroscopia atómica analítica. Es una forma especial de la espectrometría por emisión.

El plasma consiste en un gas altamente ionizado eléctricamente neutro, formado por iones, electrones y átomos. En la naturaleza se pueden encontrar plasma en el sol, en los rayos y en las auroras boreales. La energía que genera un plasma de análisis químico se deriva de un campo eléctrico o magnético, que no "quema". Este es generado por inducción de energía de frecuencia del radio. La mayoría de los plasmas analíticos operan con argón o helio puro, lo que hace que no se genere combustión.

Los plasmas se caracterizan por sus altas temperaturas de análisis, así como por presentar densidades iónicas y electrónicas elevadas. Aquellos utilizados análisis cuantitativo normalmente operan a temperaturas entre 600 y 8000 K [47].

La ventaja del análisis ICP es su límite muy bajo de detección. El método ICP es especialmente apropiado para la determinación de concentraciones pequeñas (trazas) y de elementos difíciles a atomizar como los elementos de las tierras raras (REE), los elementos alcalinotérreos, B, Si, U y Ta. Estos elementos, caracterizados por una afinidad alta respecto a oxígeno, introducidos en una llama de absorción atómica tienden a formar radicales de óxido o de hidróxido, que no se disocian más. A las altas temperaturas de ionización establecidas en el plasma no ocurre esto y se logra la atomización o la ionización de los elementos. Otras ventajas del método ICP son la determinación simultánea de varios elementos y su susceptibilidad baja con respecto a interferencias químicas.

El Análisis por ICP-ES se realizó mediante $\text{LiBO}_2 / \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fusión (ACME).

2.4.j. Espectroscopia XPS (Estudio de superficie)

2.4.j.I. Consideraciones generales

El uso de la espectroscopia XPS (espectroscopia fotoelectrónica por rayos X) permite conocer aspectos tales como la composición química de la sustancia analizada, el estado de oxidación de los elementos, el tipo de enlace y entorno de los mismos (coordinación), a nivel de la superficie del sólido.

Los resultados de las energías de enlace “Binding Energy” (EB) obtenidos por esta técnica se basan en la aplicación de siguiente expresión:

$$EK = h\nu - EB$$

Donde, EK es la energía cinética del fotoelectrón, $h\nu$ es la energía cinética del fotón incidente.

Esta técnica provee información respecto al estado químico de elementos mayoritarios y minoritarios que componen la red en los primeros 10 a 50 Å de una superficie.

Las medidas fueron realizadas en el Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati” (ISMN), “Dipartimento di Chimica” Università di Roma “La Sapienza”, Roma, Italia.

REFERENCIAS: Capítulo 2

- [1] I. L. Botto, A. C. Garcia, H. J. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (8) (1992) 1075.
- [2] C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, O. Mentré, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 4636.
- [3] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Thermochim. Acta*, 232 (1994) 183.
- [4] C. I. Cabello, M. Muñoz, E. Payen, H. J. Thomas, *Catal. Lett.*, 92 (2004) 69 - 73.
- [5] J. Ho Son, H. Choi, Y. Uk Kwon, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 7432.
- [6] J. Ho Son, H. Choi, Y. Uk Kwon, O. H. Han, *J. Non-Cryst. Solids*, 318 (2003) 186.
- [7] C. I. Cabello, I. L. Botto, F. Cabrerizo, M. G. González, H. J. Thomas, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 18 (7) (2000) 591 - 608.
- [8] C. I. Cabello, F. M. Cabrerizo, A. Alvarez, H. J. Thomas, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 186 (2002) 89.
- [9] I. L. Botto, C. I. Cabello, H. J. Thomas, D. Cordischi, P. Porta, *Mater. Chem. Phys.*, 62 (2000) 254.
- [10] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A*, 197 (2000) 79.
- [11] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (1-4) (2007) 548.
- [12] C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, D. Mentré, D. Guillaume, V. Harlé, E. Payen, *Chem. Mat.*, 17 (2005) 4438.
- [13] H. Choi, Y. Uk Kwon, O. Hee Han, *Chemistry of Mat.*, 11 (7) (1999) 1641 - 1647).
- [14] J. Ho Son, Y. Uk Kwon, O. Hee Han, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 4153.
- [15] C. I. Cabello, M. G. Egusquiza, I. L. Botto, G. Minelli, *Materials Chemistry and Physics*, 87 (2004) 264.
- [16] J. Ho Son, Y. Uk Kwon, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 1929.
- [17] C.I. Cabello, M.G. Egusquiza, I.L. Botto, G. Minelli, *Mat. Chem. and Physics*, 87 (2004) 264.
- [18] O. Bouras, Tesis doctoral, Université de Limoges, Faculté de Sciences et Techniques, Francia (2003) cap. 2.
- [19] M. E. Gyftopoulou, M. Millan, A. V. Bridgwater, D. Dugwell, R. Kandiyoti, J. A. Hrilja, *Applied Catalysis A: General*, 282 (2005) 205–214.

- [20] A. Gil, L. M. Gandia, M. A. Vicente, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42 (2000) 145–212.
- [21] A. Aouad, T. Mandalia, F. Bergaya, *Applied Clay Science*, 28 (2005) 175–182.
- [22] J. T. Klopprogge, L. V. Duong, R. L. Frost: “A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels”, Springer-Verlag 2005 *Environ Geol*, 47 (2005) 967–981.
- [23] K. Bahranowski, J. Janas, T. Machej, E. M. Serwicka, L. Vartikian, *Clay Miner.*, 32 (1997) 665.
- [24] G. Fetter, G. Heredia, L. A. Velázquez, A. M. Maubert, P. Bosch, *Appl. Cat. A Gral.*, 162 (1997) 41.
- [25] S. Caudo, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 107 (2008) 46–57.
- [26] M. Benjelloum, P. Cool, P. Van Der Voort y E. F. Vansant, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 2818.
- [27] L. Chmielarz, P. Kustrowski, M. Drozdek, R. Dziembaj, P. Cool, E. F. Vansant, *Catalysis Today*, 114 (2006) 319–325.
- [28] F. Kooli, P. Cheng Hian, Q. Weirong, S. F. Alshahateet, C. Martin, V. Rivers, *Clay Science*, 12 Sup. 2 (2006) 295–300.
- [29] C. I. Cabello, M. Muñoz, I. L. Botto, E. Payen, *Thermochimica Acta*, 447 (2006) 22 - 29.
- [30] G. Sathicq, L. Musante, G. Romanelli, G. Pasquale, J. Autino, H. Thomas, P. Vázquez, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 162 (2006) 227 - 234.
- [31] K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, John Wiley & Sons (1986).
- [32] Van der Marel y H. Beutelspacher, “Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures”, Elsevier Pub. (1976).
- [33] R. Martins, “Espectroscopía IR”, (NUCAT).
- [34] I. E. Wachs, “Curso Heterogenous Cat. & Surface Charact.”, (2005).
- [35] L. E. Orgel, “Introducción a la química de los metales de transición”, E. Blusher/ Universidade de Sao Paulo, (1970).
- [36] G. Kartoüm, “Reflectance Spectroscopy”, Springer-Verlag, Berlin (1969).
- [37] J. E. Huheey, “Inorganic Chemistry –Principles of Struct. and React.”, Harper & Row, London (1975).
- [38] F. Delannay (ed.), “Charact. of Heterogeneous Catal.”, Chemical Industries v.15, Marcel Dekker, New York (1984).

- [39] W. Windig, J. Guilmet, *J. Anal. Chem.*, 63 (1991) 1425.
- [40] W. Windig, C. H. Heckler, F. A. Agblevor, R. Evans, *J. Chem. Int. Lab. Syst.*, 14 (1992) 195.
- [41] W. Windig, D. A. Stephenson, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 2735.
- [42] R. B. Anderson, P. T. Dawson, “Experimental Methods in Catalytic Research Vol II”, A.P., London, 99 (1976) 17.
- [43] O. Ferreti, M. Casella, G. Siri, G. Santori, *Curso Catalizadores Heterogéneos*, (2004).
- [44] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, “Adsorption, Surface Area and Porosity, A. P.”, London, (1982).
- [45] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207.
- [46] B. Welz, M. Sperling, “Atomic Absorption Spectrometry”, Ed. Wiley-UCH, (1999) 3^o ed.
- [47] T. J. Manning, W. R. Grow, “The chemical Educator” 1 / vol. 2, Nro. 1 (<http://journals.springer-ny.com/chedr>), Springer-Verlag, New York (1997).

PARTE III:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente etapa de esta Tesis se detallarán los resultados de la caracterización de las fases sintetizadas y de las especies naturales modificadas con fines catalíticos, mediante la aplicación de una serie de técnicas fisicoquímicas de análisis cuyos principios fueron descriptos en el capítulo precedente.

Capítulo 3:

CARACTERIZACIÓN DE HETEROPOLIANIONES CON ESTRUCTURA TIPO ANDERSON

3.1. Caracterización estructural

Se estudiaron las fases de Anderson conteniendo Te(VI), Al(III), Co(III), Rh(III) y las soluciones sólidas (Al,Rh)Mo₆. Las mismas se presentan en la tabla 3-I.

Tabla 3-I: Fases Anderson sintetizadas y estudiadas en el marco de esta Tesis.

| |
|--|
| $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| $(\text{NH}_4)_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| $(\text{NH}_4)_3[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |

En el Capítulo 1 se presentaron las características estructurales del heteropolianión $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ (en adelante XMo_6), constituido por un empaquetamiento de seis octaedros MoO_6 dispuestos alrededor de un poliedro XO_6 en configuración planar de simetría D_{3d} [1]. Como se hizo mención, la posición central puede ser ocupada solo por heteroátomos de radio iónico entre 0.5 y 0.7 Å, de modo que es posible la ubicación en dicho sitio de especies trivalentes ($\text{X} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Fe}$), divalentes ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ni}$), penta y hexavalentes ($\text{X} = \text{Sb}, \text{Te}$). En la tabla 3-II se presentan las dimensiones promedio para las fases Anderson más conocidas (obtenidos de literatura), los cuales muestran la flexibilidad estructural que permite el mantenimiento de la simetría [2].

Tabla 3-II: Distancias de enlaces para los heteropolianiones Anderson (Å) [2]. Mo–O_a indica enlaces terminales, Mo–O_b enlaces puente entre dos octaedros MoO₆, Mo–O_c enlaces puente entre octaedros diferentes XO₆– MoO₆.

| Heteropolianión | M – O _a | M – O _b | M – O _c | X – O | M...M |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|
| [TeMo ₆ O ₂₄] ⁶⁻ | 1.71 | 1.94 | 2.29 | 1.93 | 3.29 |
| [CrMo ₆ O ₂₄ H ₆] ³⁻ | 1.71 | 1.94 | 2.29 | 1.97 | 3.33 |

3.2. Estudio por difracción por Rayos X: XRD

3.2.a. (NH₄)₆[TeMo₆O₂₄].7H₂O (TeMo₆)

El heteropolianión (NH₄)₆[TeMo₆O₂₄].7H₂O puede considerarse como un derivado estructural del heptamolibdato: [Mo₇O₂₄]⁶⁻ (de simetría C_{2v}) en el que un átomo de Mo(VI) ha sido sustituido por Te(VI) adquiriendo una configuración hexagonal planar de simetría D_{3d}. En la figura 3-1 A, se presenta el diagrama XRD de la fase TeMo₆, el que coincide con el patrón de referencia PDFWIN 26-0080 (*datos cristalográficos*: sistema cristalino, ortorrómbico; parámetros de celda, $a = 14.62$, $b = 14.93$, $c = 14.26$; grupo espacial, P_{naa}; Z= 4).

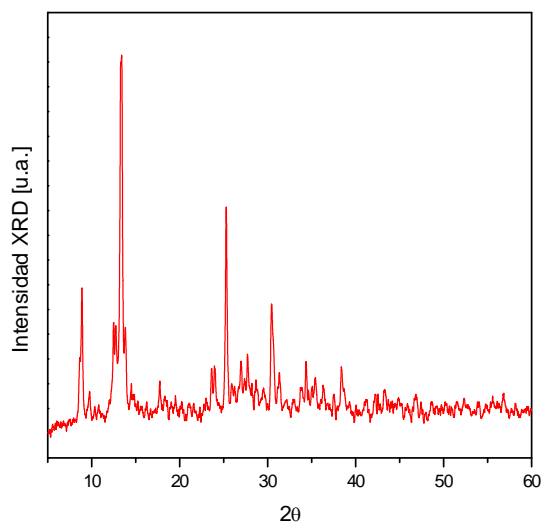


Figura 3-1: Diagrama de difracción de polvos por Rayos X de la fase TeMo₆.

3.2.b. (NH₄)₃[X(III)Mo₆O₂₄H₆].7H₂O, X= Al(III), Co(III) y Rh(III) (XMo₆)

Desde el punto de vista cristalográfico, las fases conteniendo X(III) son isomorfas. Cristalizan en el sistema triclinico, parámetros de celda $a= 10.908 \text{ \AA}$, $b= 10.980 \text{ \AA}$, $c= 6.468 \text{ \AA}$, $\alpha= 107.59^\circ$, $\beta= 84.44^\circ$, $\gamma= 112.46^\circ$, grupo espacial $P\bar{1}$, $Z= 1$. (PDF para CrMo₆: 74-0596), como se muestra en la figura 3-2.

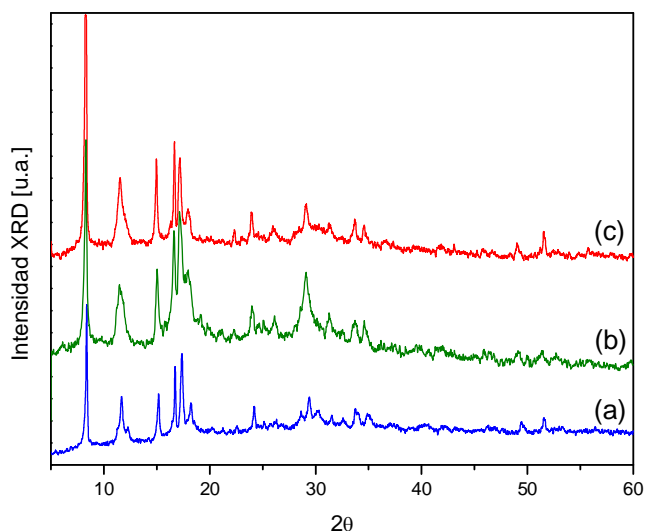


Figura 3-2: Diagrama XRD comparativo de las fases tipo Anderson XMo₆ (X= (a) Co, (b) Al, (c) Rh).

3.2.c. Solución sólida (Al,Rh)Mo₆

El reemplazo parcial de Al(III) por Rh(III) fue realizado con fines catalíticos. De esta manera se sintetizaron soluciones sólidas (Al_{1-x}Rh_x)Mo₆, con valores de x limitados.

En la figura 3-3, se muestran los diagramas de XRD correspondientes a las soluciones sólidas (Al,Rh)Mo₆ sintetizadas para x= 0.25 y 0.50. La posición de las líneas de difracción de la fase (Al_{0.75}Rh_{0.25})Mo₆, presenta un pequeño corrimiento hacia 2θ menores (mayores d) respecto al AlMo₆. La definición del diagrama correspondiente a la supuesta fase (Al_{0.5}Rh_{0.5})Mo₆ no permite observar claramente la formación de una nueva solución sólida, por lo que esta técnica resultó insuficiente para resolver la situación.

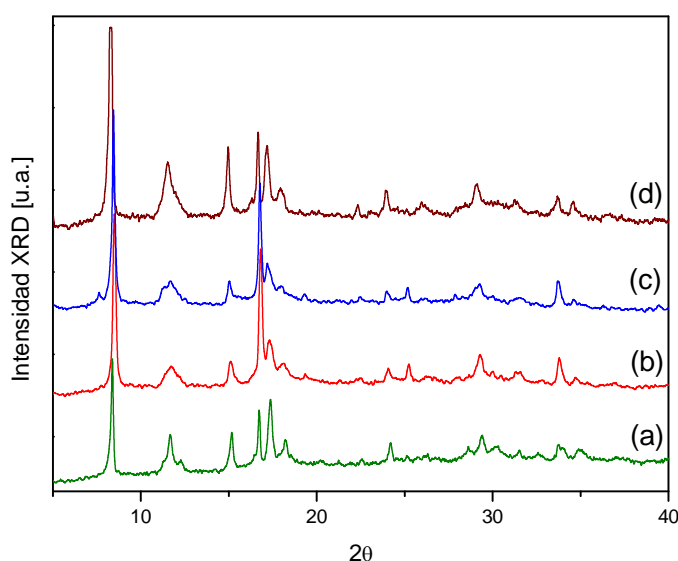


Figura 3-3: Diagramas de XRD comparativo para las fases: (a) AlMo₆, (b) (Al_{0.75}Rh_{0.25})Mo₆, (c) (Al_{0.5}Rh_{0.5})Mo₆ y (d) RhMo₆.

3.3. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido SEM y Análisis químico semicuantitativo EDS (EDAX)

3.3.a. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6).

La figura 3-4 muestra una microfotografía SEM para la fase TeMo_6 . No se observan cristales de hábito definido, formando un conglomerado de láminas de alrededor de 60 μm , seguramente asociado a un proceso de rápida cristalización de la fase. El análisis químico mediante EDS indica un valor para la relación Te/Mo de 0.14, coincidente con el valor teórico (relación teórica $\text{Te}/\text{Mo}= 0.16$).

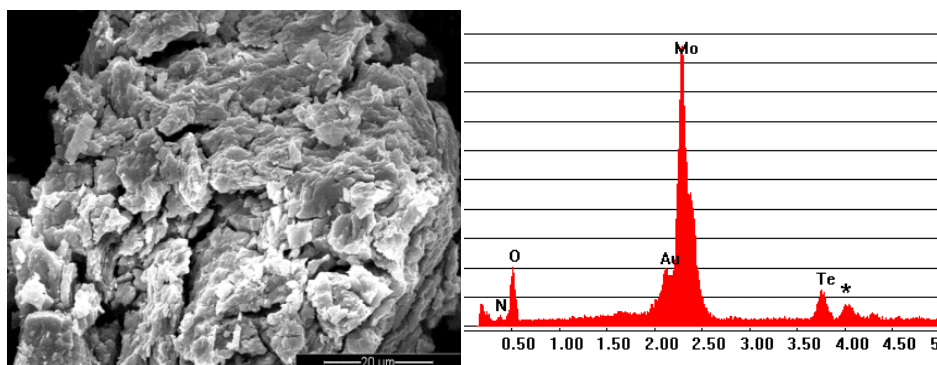


Figura 3-4: (a) Microfotografía SEM (25 kV, Magnificación x1500, 20 μm); (b) Espectro EDS correspondiente a la fase TeMo_6 .

3.3.b. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{X}= \text{Al(III)}, \text{Co(III)} \text{ y } \text{Rh(III)}$ (XMo_6)

En la figura 3-5 se presentan las microfotografías correspondientes a las fases XMo_6 ($\text{X}= \text{Al(III)}, \text{Co(III)} \text{ y } \text{Rh(III)}$). Puede observarse, en todas las fases el mismo hábito cristalino. El cual consiste en “placas cuadradas”, generalmente macladas.

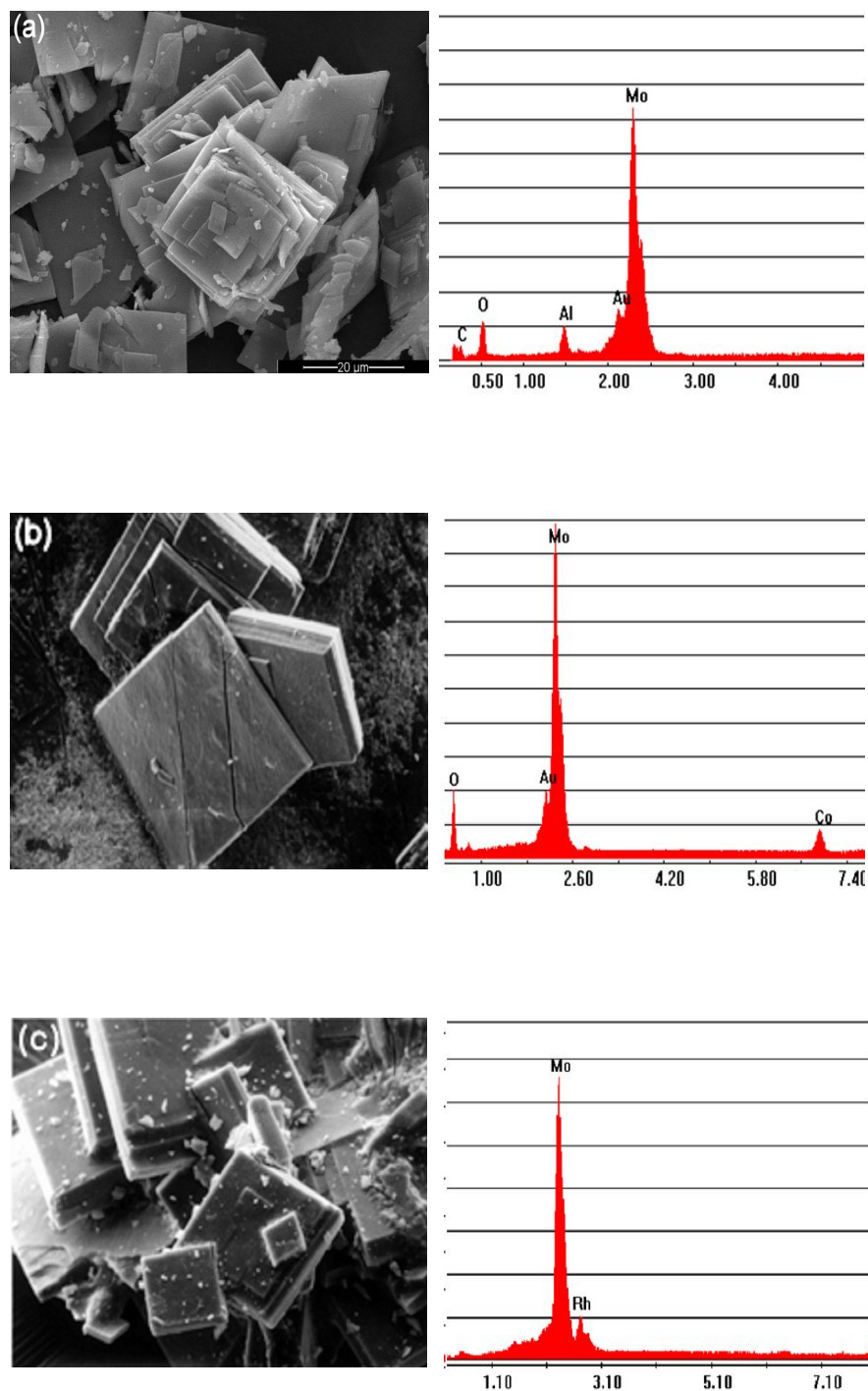


Figura 3-5: Microfotografías SEM y espectros EDS correspondientes a las fases tipo Anderson (a) AlMo₆ (magnificación x 1500, 20 μm), (b) CoMo₆ (magnificación x 200, 50 μm) y (c) RhMo₆ (magnificación x 500, 50 μm).

Por otra parte, el análisis químico por EDS de las fases estudiadas, reveló una buena concordancia con los valores teóricos de Mo y el heteroátomo, como se indica en la tabla 3-III.

Tabla 3-III: Análisis EDS para las fases XMo_6 en estudio.

| X(III) | % X(III) | | % Mo(VI) | | % X/Mo | |
|-----------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|
| | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico | Experimental | Teórico |
| Co | 8.90 | 9.29 | 90.10 | 90.71 | 0.11 | 0.10 |
| Al | 4.75 | 4.48 | 95.45 | 95.52 | 0.055 | 0.05 |
| Rh | 15.91 | 15.16 | 84.09 | 84.83 | 0.19 | 0.18 |

3.3.c. Solución sólida (Al,Rh)Mo₆

La morfología de las especies de la solución sólida, indicadas en las micrografías de la figura 3-6, se corresponde con la característica de las fases tipo Anderson conteniendo X trivalente. Asimismo, el análisis químico semicuantitativo por EDS resulta efectivo para la solución sólida con menor contenido de Rh. En aquellos sistemas con x superior a 0.25 la distribución del elemento Rh no es uniforme, indicando la coexistencia de los miembros finales de la solución sólida, AlMo_6 y RhMo_6 , separadamente. Para la fase con x= 0.25 los valores de Rh y Mo fueron de 7.50 y 86.75 observándose así una buena correlación con los valores teóricos (relación Rh/Mo exp.= 0.048 y Rh/Mo teor.= 0.045). La inexistencia de soluciones sólidas para valores de x> 0.25 puede ser atribuida a una diferencia de 0.13 Å entre los radios iónicos trivalentes del Al(III) y el Rh(III) ($r_{\text{Al(III)}} = 0.535$ Å y $r_{\text{Rh(III)}} = 0.665$ Å respectivamente).

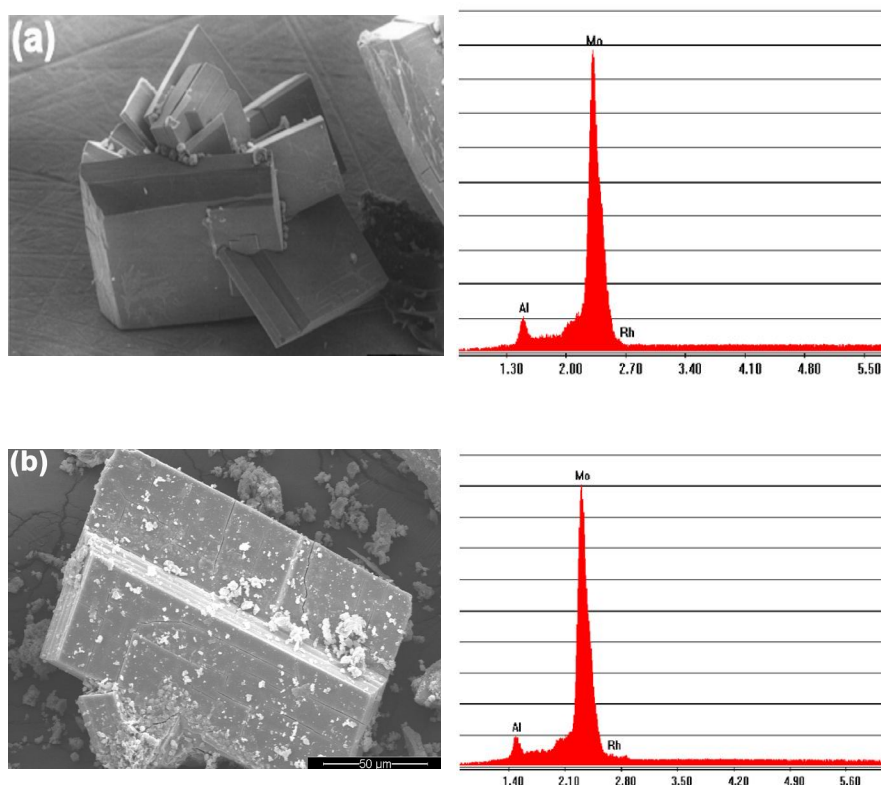


Figura 3-6: Micrografía SEM y análisis semicuantitativo EDS para las soluciones sólidas $(\text{Rh}_x\text{Al}_{1-x})\text{Mo}_6$ (a) $X=0.25$ (magnificación $\times 100$, $100\ \mu\text{m}$), (b) $X=0.50$ (magnificación $\times 600$, $50\ \mu\text{m}$).

3.4. Caracterización espectroscópica

3.4.a. Espectroscopía vibracional FT-IR y Microanálisis Raman

La espectroscopía vibracional, FT-IR y Raman, proporciona información muy útil acerca de la estructura y dinámica de los sistemas oxídicos. El análisis del espectro vibracional de heteropolianiones se realiza en base a la existencia de unidades moleculares que conforman el esqueleto tridimensional de la especie en estudio, el cual tiene en cuenta los enlaces involucrados en la formación de las mismas [3-7]. Básicamente, los polimolibdatos se caracterizan por la presencia de enlaces puente Mo–O y enlaces terminales Mo–O. En tanto que en los heteropolimolibdatos, en particular

las fases de Anderson ($[XMo_6O_{24}H_6]$), es posible diferenciar tres tipos de enlaces Mo–O de diferente longitud: enlace Mo–O_t dioxo terminal y dos enlaces puente Mo–O_b (Mo–O–Mo) y Mo–O_c (Mo–O(H)–X) [2, 6, 8, 9].

Además en las sales de amonio de los aniones mencionados, el contra-cation monovalente (NH₄⁺), presenta señales típicas asignadas a estiramientos y deformaciones del enlace N–H. Estas especies se encuentran coordinadas por átomos de oxígeno del heteropolianión y moléculas de agua, encontrándose en el cristal un extenso arreglo de enlaces por puente de hidrógeno.

En base a lo expresado previamente, el espectro vibracional de estas fases puede dividirse en regiones típicas asignadas a los enlaces N–H y Mo–O, además de las típicas correspondientes a la especie agua, O–H:

- 3600 – 2800 cm⁻¹: estiramientos O–H y N–H.
- 1650 – 1400 cm⁻¹: deformaciones angulares de las moléculas de agua e ion amonio, O–H y N–H.
- 1000 – 800 cm⁻¹: vibraciones de enlaces más cortos (Mo–O_t).
- 750 – 550 cm⁻¹: vibraciones de enlaces Mo–O–Mo puente (enlaces Mo–O_b de longitud intermedia). En esta zona es también posible encontrar modos de libración de las especies que involucran átomos de H.
- Debajo de 450 cm⁻¹: vibraciones de enlaces puente Mo–O–X (enlaces Mo–O_c de mayor longitud). Además, asociado también con el cation trivalente, es altamente probable observar los estiramientos XO₆ entre 600 y 400 cm⁻¹.

Cabe aclarar que en las fases Anderson con X trivalente, en las que es posible hallar al átomo central unido por un enlace X–OH, el mismo presenta un modo de deformación X–O(H) que usualmente es observado alrededor de 900 cm⁻¹ dependiendo del tamaño de X (III). Sin embargo, en este caso específico, estas bandas IR aparecen solapadas con los modos Mo–O.

Otras consideraciones que pueden tenerse en cuenta en la discusión del comportamiento vibracional se relacionan con los resultados de estudios

cristalográficos en los que se demuestra que el tamaño del heteropolianión no es apreciablemente afectado por el radio iónico del heteroátomo [10].

Por otra parte, el entorno molibdicco de este tipo de fases presenta alta capacidad de reordenamiento cuando ocurren algunos reemplazos del heteroátomo central, produciendo solo pequeños cambios en los ángulos Mo–O–Mo pero marcadas diferencias en los enlaces terminales. En tal sentido la espectroscopía Raman, al presentar líneas agudas, pone en mejor evidencia desplazamientos de este tipo.

3.4.a.I. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6)

Los espectros característicos FT-IR y Raman correspondientes a la fase $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se muestran en la figura 3-7. En la tabla 3-IV (a) se presenta la asignación de las señales características FT-IR y Micro-Raman.

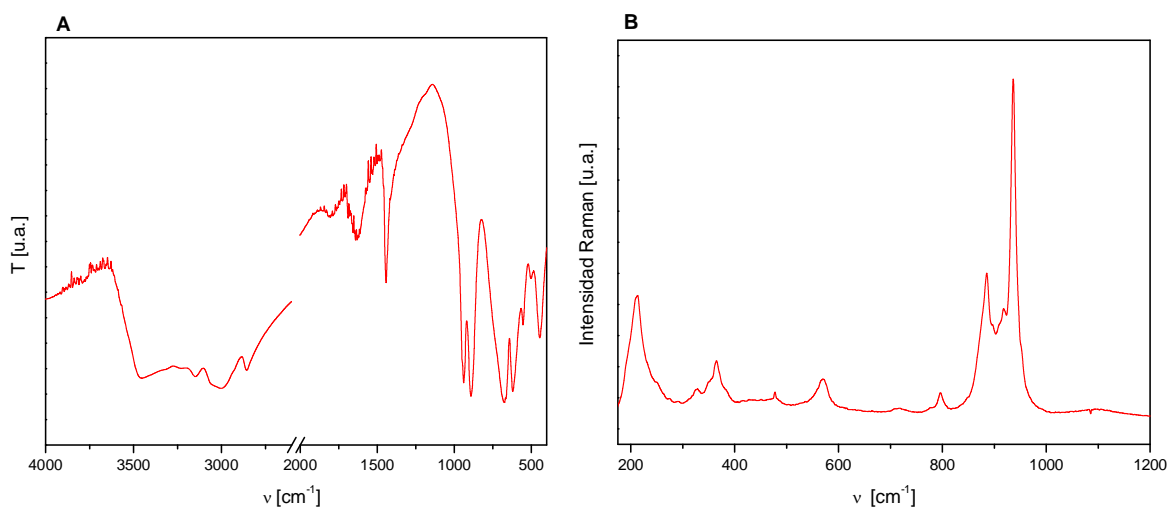


Figura 3-7: Espectros A) FT-IR entre 4000 y 200 cm^{-1} y B) Raman entre 200 y 1200 cm^{-1} para la fase TeMo_6 .

Tabla 3-IV: Asignaciones para los modos vibracionales FT-IR y Raman correspondientes a la fase TeMo_6 .

| IR | Raman | Asignación |
|---------|---------|--|
| 3545 h | 3538 d | |
| 3403 m | | $\nu \text{H}_2\text{O}$ |
| 3160 f | | |
| 3011 h | 3000 d | νNH_4^+ |
| 2790 h | | |
| 1639 m | | $\delta \text{H}_2\text{O}$ |
| 1603 m | 1642 md | |
| 1446 h | 1440 d | |
| 1395 mf | | δNH_4^+ |
| 925 mf | 935 mf | $\nu_s \text{Mo-O}_t$ |
| 897 h | 905 m | |
| 886 mf | 893 m | $\nu_{as} \text{Mo-O}_t$ |
| 678 h | 713 md | |
| 666 mf | 682 md | $\nu \text{Te-O}$ |
| 615 mf | 592 md | Lib. H_2O |
| 556d | 565 md | $\nu \text{Mo-O}_b$ |
| 497 d | | |
| 464 m | | |
| 458 m | | |
| 350 h | 387 d | $\nu \text{Mo-O}_c$ |
| 321 m | 349 d | $\delta \text{Mo-O}, \delta \text{Te-O}$ |
| 250d | 311 md | NH_4^+ |
| | 222 m | Modos de red |

Ref: mf: muy fuerte; f: fuerte; m: media, d: débil, md: muy débil; h: hombro.

Los resultados corroboran datos de literatura [6, 11, 12, 13].

3.4.a.II. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Al(III)}, \text{Co(III)} \text{ y } \text{Rh(III)}$ (XMo_6)

En las figuras 3-8 (A y B) y 3-9 se muestran los espectros FT-IR y Raman de los tres sistemas en estudio, CoMo_6 , AlMo_6 y RhMo_6 . En la tabla 3-V se presentan las asignaciones FT-IR y Raman correspondientes. A modo comparativo también se presentan las asignaciones teóricas para la fase AlMo_6 [12]. Los tres sistemas resultan isomorfos, como se indicara en el estudio mediante XRD, presentando espectros FT-IR y Raman similares y característicos de la estructura.

Tal como se comentó precedentemente, el cambio de X no afecta marcadamente la fuerza de los enlaces. Sin embargo, las diferencias observadas pueden atribuirse a las propiedades del enlace X–O y su efecto sobre el resto del anión. Así, el enlace covalente del grupo terminal se ve reforzado a medida que la covalencia del enlace X–O disminuye.

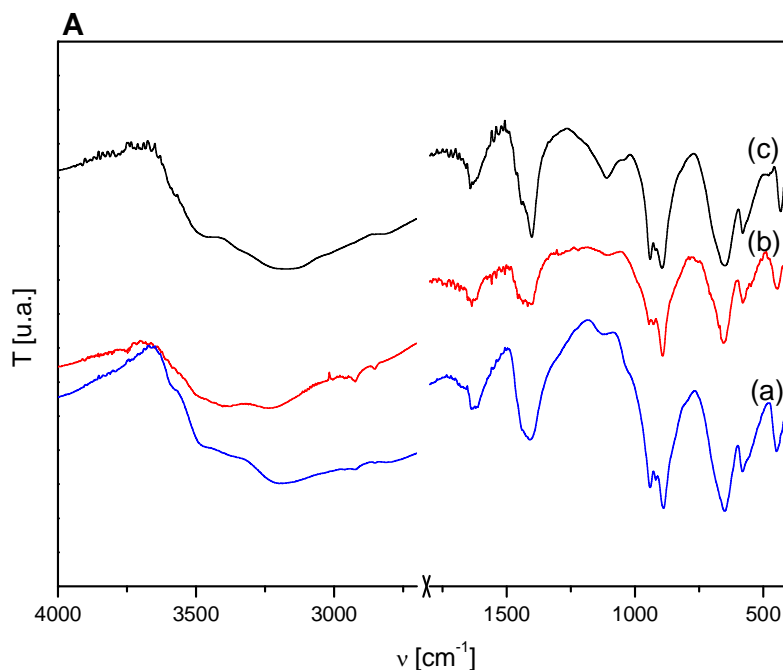


Figura 3-8: Espectro FT-IR de las fases Anderson isomorfas: (a) CoMo_6 , (b) AlMo_6 y (c) RhMo_6 . A) entre 4000 y 400 cm^{-1} .

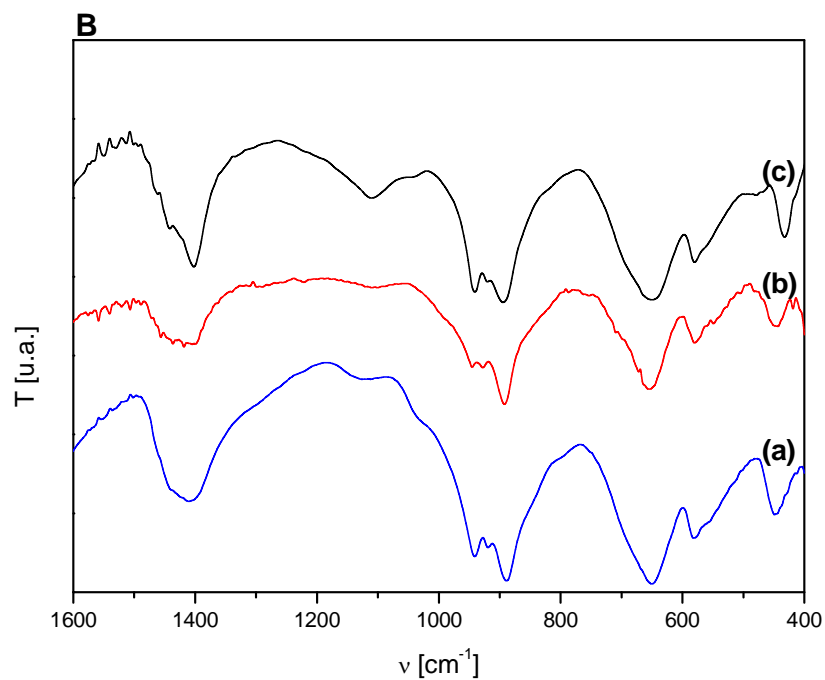


Figura 3-8: Espectro FT-IR de las fases Anderson isomorfas: (a) CoMo₆, (b) AlMo₆ y (c) RhMo₆. A) entre 4000 y 400 cm⁻¹; B) entre 1600 y 400 cm⁻¹.

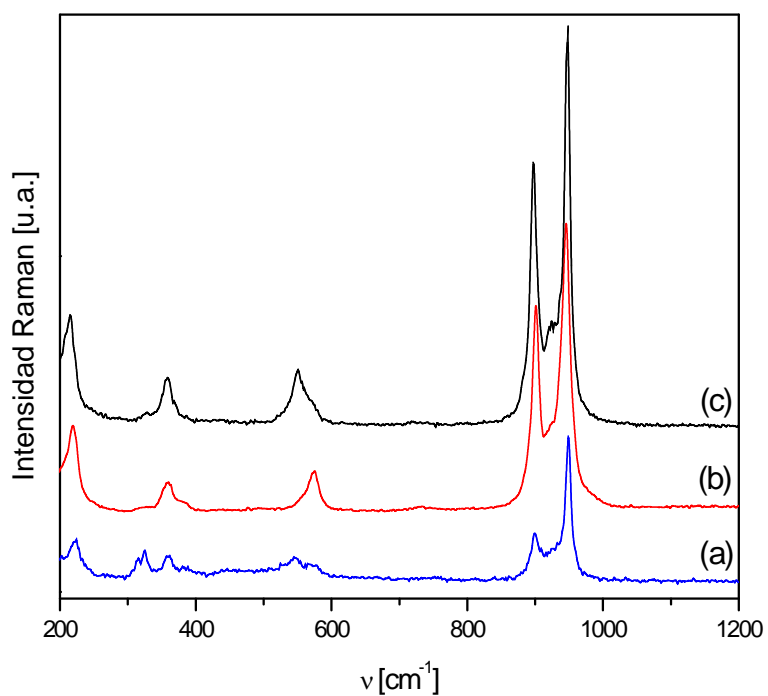


Figura 3-9: Espectro Micro-Raman de las fases de Anderson isomorfas (a) CoMo₆, (b) AlMo₆ y (c) RhMo₆ entre 400 y 1200 cm⁻¹.

Tabla 3-V: Espectro vibracional FT-IR y Raman de las fases Anderson CoMo₆, AlMo₆ y RhMo₆ entre 1600 y 200 cm⁻¹.

| CoMo ₆ | | AlMo ₆ | | RhMo ₆ | | Asignación |
|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------------------------|
| FT-IR | Raman | FT-IR | Raman | FT-IR | Raman | |
| 1627 m | | | | 1623 m | | δ H ₂ O |
| 1406 f | | | | 1400 mf | | δ NH ₄ ⁺ |
| 943 f | 945 mf | 946 f | 944 mf | 940 f | 949 mf | ν _{sim} Mo–O _t |
| | | 926 f | | | | |
| 891 mf | 898 f | 892 mf | 898 f | 889 mf | 898 f | ν _{asim} Mo–O _t |
| 855 h | | 860 h | | 852 md | | |
| | | 830 h | | | | |
| | | 710 h | | | | |
| 650 mf | | 650 mf | | | | |
| | 570 md | | 575 | 636 mf | 578 d | ν Mo–O _b |
| | | 578 m | 549 d | 575 f | 549 m | ν X–O |
| | | 542 m | | 429 m | | Lib. H ₂ O |
| 443 d | 481 md | 444 m | 357 d | 341 d | 357 m | ν Mo–O _c |
| | 363 m | | | 322 m | | δ (Mo–O) + δ (X–O) |
| | | | | 253 m | 216 m | Modos de red |

Ref.: mf: muy fuerte; f: fuerte; m: media; d: débil; md: muy débil; h: hombro.

3.4.a.III. Solución sólida (Al,Rh)Mo₆

Los espectros FT-IR y Raman comparativos de las fases [Rh_xAl_{1-x}]Mo₆ (X= 0, 0.25, “0.5” y 1) se muestran en la figura 3-10. Para la fase [Rh_{0.25}Al_{0.75}]Mo₆ se observan las señales de los grupos terminales Mo–O_{2t} localizados a 940 cm⁻¹ para ν_{sim} y 889 y 852 cm⁻¹ para el ν_{as} , los puentes Mo–O_b y Mo–O_c a 636 y 341 cm⁻¹, el estiramiento Rh–O a 575 cm⁻¹ y libraciones del agua y NH₄ en la zona baja [6, 8]. A partir del análisis de las unidades primarias Mo–O a través de los picos de la espectroscopía Raman o de las bandas FT-IR, no es posible determinar de manera precisa la sustitución Rh – Al, si bien resultan una herramienta útil para caracterizar estos sistemas [6, 8].

Las principales asignaciones comparativas FT-IR y Raman se presentan en la tabla 3-VI, se asignaron los principales modos Mo–O Raman para las fases RhMo₆, AlMo₆ y los intermediarios de las soluciones sólidas (reales e hipotéticas). Debido a la mayor carga nuclear del Rh(III) se observa un refuerzo en los enlaces Mo–O terminales y Mo–O_b por efecto inductivo [6, 8, 15-18]. La solución sólida hipotética [Rh_xAl_{1-x}]Mo₆ (x = 0.5) presenta líneas localizadas a 947, 901 cm⁻¹ y una cercana a 565 cm⁻¹ al igual que la fase [Rh_{0.25}Al_{0.75}]Mo₆. La comparación resultó de utilidad para conocer el límite de formación de la solución sólida, corroborando de esta manera que no es posible la formación de una solución sólida continua entre RhMo₆ y AlMo₆ como se propuso. Tal discontinuidad, se atribuye a la diferencia entre los radios iónicos de los heteroátomos (~ 20 %), formándose solo las soluciones sólidas ricas en Al(III) (x > 0.5), por tal motivo en adelante solo se considera como solución sólida la fase [Rh_{0.25}Al_{0.75}]Mo₆.

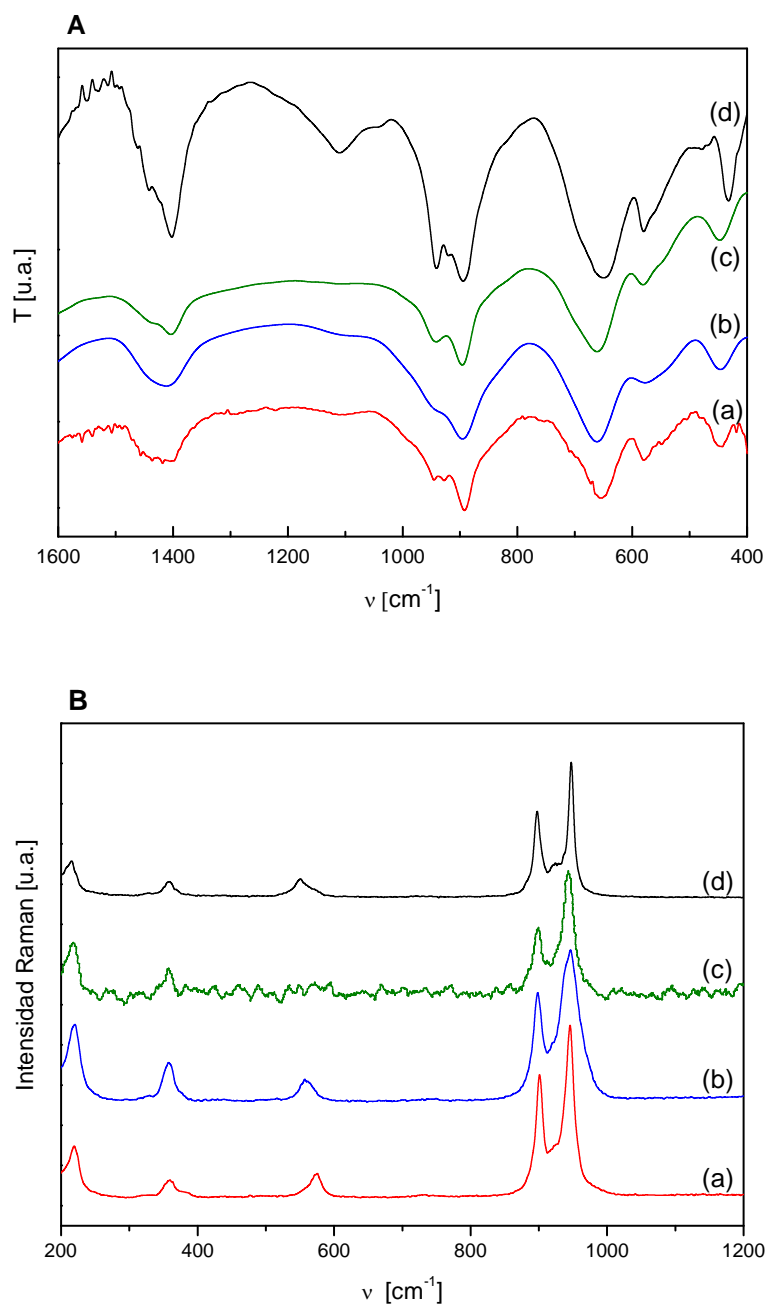


Figura 3-10: Espectros vibracionales A) FT-IR entre 1600 y 400 cm^{-1} y B) Raman comparativos entre 200 y 1200 cm^{-1} de las fases $[\text{Rh}_x\text{Al}_{1-x}]\text{Mo}_6$ ($x =$ (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5 y (d) 1).

Tabla 3-VI: Modos vibracionales principales correspondientes a las fases $[\text{Rh}_x\text{Al}_{1-x}]\text{Mo}_6$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ y 1) (entre $1200 - 550 \text{ cm}^{-1}$).

| Fase | $\nu_s \text{ Mo-O}_{2t} (\text{cm}^{-1})$ | $\nu_{as} \text{ Mo-O} (\text{cm}^{-1})$ | $\nu \text{ Mo-O}_b (\text{cm}^{-1})$ |
|---|--|--|---------------------------------------|
| RhMo₆ | 949 | 898 | 549 |
| [Rh_{0.5}Al_{0.5}]Mo₆ | 947 | 901 | 565-569 |
| [Rh_{0.25}Al_{0.75}]Mo₆ | 947 | 901 | 565 |
| AlMo₆ | 944 | 902 | 575 |

3.4.b. Análisis por Espectroscopía de Reflectancia Difusa, DRS

Para el Mo(VI) de configuración electrónica d^0 , las bandas de absorción son debidas solo a la transferencia de carga *ligando* \rightarrow *metal* (TCLM). Este efecto se encuentra, por lo general en la región de mayor energía del espectro UV-visible (~ 250 nm para los enlaces Mo–O terminales y entre 200 y 350 nm para los enlaces puente Mo–O–Mo, los cuales generalmente se asocian con la formación de especies poliméricas) [19]. En lo que respecta a la coordinación, solo se observan algunas diferencias en la forma de absorción entre la coordinación octaédrica y tetraédrica [20]. En la región de bajas energías se encuentran usualmente las bandas debidas a las transiciones $d-d$, que ocurren en el heteroátomo y la ubicación de la banda depende de su configuración electrónica, por lo que DRS resulta una técnica apropiada para identificar estos elementos en el heteropolimolibdato, como por ejemplo: el Co(II) y el Co(III). Un comportamiento similar también se presenta en otros heteropolioxocompuestos como las fases Keggin y Dawson [19].

3.4.b.I. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6)

Este sistema solo presenta bandas de absorción debidas a transferencias de cargas ligando-metal, no presentando grupos cromóforos que contengan transiciones $d-d$. Por tal motivo, la técnica de DRS no resulta de interés en la caracterización de esta especie.

3.4.b.II. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Al(III)}$, Co(III) y Rh(III) (XMo_6)

En la figura 3-11 se presentan a modo comparativo los espectros de DRS de las tres fases isomorfas en estudio XMo_6 ($\text{X} = \text{Al(III)}$, Co(III) y Rh(III)).

Al igual que la fase de Te, la fase AlMo_6 no presenta grupos cromóforos que contengan transiciones $d-d$ por lo que se observa sólo la banda de transferencia de carga correspondiente $\text{O}^- \rightarrow \text{Mo}$ (TCML) centrada en 300 nm (figura 4-11 (b)).

Muchos polioxometalatos pueden presentar más de dos tipos de grupos cromóforos [10].

El espectro del Co(III) (d^6), heteroátomo de la especie en estudio, posee configuración octaédrica regular y se caracteriza por presentar dos transiciones $d-d$ permitidas por las reglas de spin. Es de esperar que estas bandas se encuentren en los rangos de 700 a 550 y 500 a 400 nm respectivamente. En cambio, el Co(II) (d^7) especie precursora en la formación de la fase, en un entorno octaédrico regular y configuración de alto spin, presenta tres transiciones $d-d$ permitidas por la regla del spin (${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$; ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ y ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$), como se observa en el espectro del aluminato de Co(II) , fase de espinela [21].

En la figura 3-11 (a) se presenta el espectro de la fase CoMo_6 , puede observarse la banda típica en la región UV a 270 nm característica de la transferencia de carga $\text{Mo} \rightarrow \text{O}^-$ (TCML). En la región visible se presentan las bandas características del Co(III) en entorno octaédrico, las mismas se localizan a 610 y 418 nm [21, 22].

En el caso de la fase de Rh(III) (figura 3-11 (c)), se observan dos bandas, una localizada aproximadamente a 511 nm y otra a 409 nm, las cuales se pueden asignar a las transiciones $^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$ y $^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$, características de las especies d^6 de bajo spin.

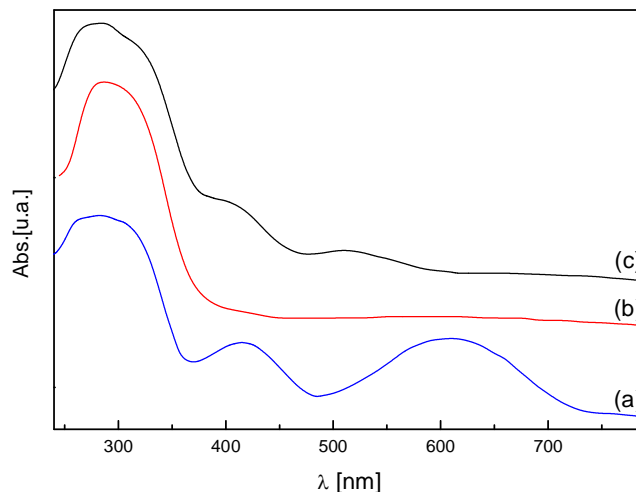


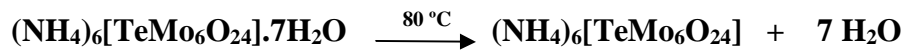
Figura 3-11: Espectro DRS de las fases Anderson isomorfas (a) CoMo_6 , (b) AlMo_6 y (c) RhMo_6 entre 250 y 800 nm.

3.5. Estudio de la Estabilidad Térmica

3.5.a. En atmósfera oxidante o inerte: TG-DTA

3.5.a.I. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (TeMo_6)

Los diagramas típicos de TG-DTA para la fase TeMo_6 se muestran en la figura 3-12 y en la tabla 3-VII se presentan las pérdidas de peso correspondientes a cada etapa del tratamiento térmico. Teniendo en cuenta la temperatura de cada pico DTA se realizaron tratamientos térmicos adicionales de la muestra en horno eléctrico, así como la caracterización de cada residuo de pirólisis por XRD. Estas experiencias permitieron corroborar el siguiente esquema de descomposición en atmósfera oxidante [23]:



Mediante diagramas XRD, se pudieron evidenciar las diferencias cristalográficas entre las fases anhidras e hidratadas, observándose una disminución de la cristalinidad en la fase deshidratada.

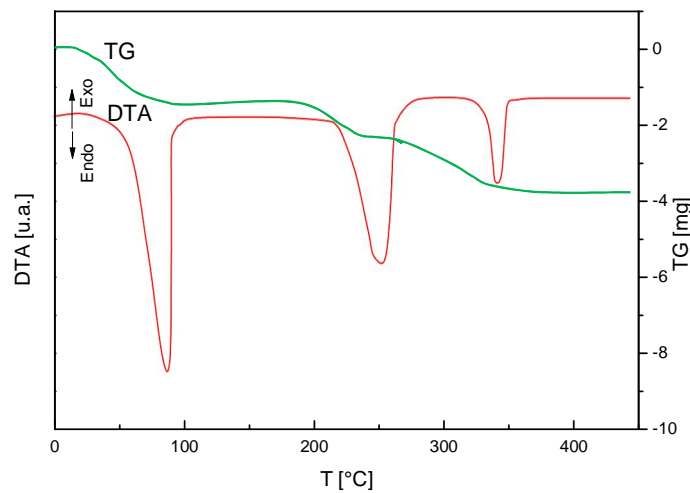


Figura 3-12: Diagrama TG-DTA para la fase TeMo_6 tratada hasta 450°C .

Tabla 3-VII: Pérdidas de masa correspondientes descomposición térmica en atmósfera oxidante para la fase TeMo_6 .

| T (°C) | Pérdida de peso teórica (%) | Pérdida de peso experimental (%) | Pérdida de peso acumulativa (%) | Tipo de proceso |
|--------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|
| 80 | 9.536 | 9.55 | 9.55 | Endo ($-\text{H}_2\text{O}$) |
| 250 | 4.526 | 4.51 | 14.06 | Endo ($-\text{H}_2\text{O}$, $-\text{NH}_3$, $-\text{N}_2$) |
| 340 | 8.462 | 8.47 | 22.53 | Endo ($-\text{H}_2\text{O}$, $-\text{NH}_3$, $-\text{N}_2$) |

3.5.a.II. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Al(III)}, \text{Co(III)} \text{ y } \text{Rh(III)}$ (XMo_6)

En la figura 3-13 se muestra, como ejemplo típico de todas las fases, el diagrama TG-DTA para la fase de Co. La tabla 3-VIII indica las temperaturas correspondientes a las principales pérdidas de peso observadas en el tratamiento térmico hasta 450 °C en los diagramas TG de las fases de Al, Co y Rh, a modo comparativo también se indican los datos correspondientes al HMA. La señal observada en la zona entre 100 y 170 °C, corresponde a la deshidratación del compuesto. La segunda señal corresponde a la pérdida de H_2O intramolecular y NH_3 respectivamente [8, 15], en tanto que la tercera etapa coincide con el colapso de la red, ocurriendo entre 350 y 400 °C. La XRD permitió diferenciar a los productos finales de la descomposición a temperaturas superiores a los 400 °C, revelando la formación de CoMoO_4 , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y MoRh_2O_6 (fase trirutilo). En la figura 3-14 se muestra el diagrama XRD de esta última fase. Asimismo se calcularon los parámetros de celda, indicando una estructura tetragonal con un valor de $a = 4.61 \text{ \AA}$ y $c = 3.03 \text{ \AA}$, en coincidencia con los datos teóricos PDF: 30-0848 (figura 3-14) [7, 15].

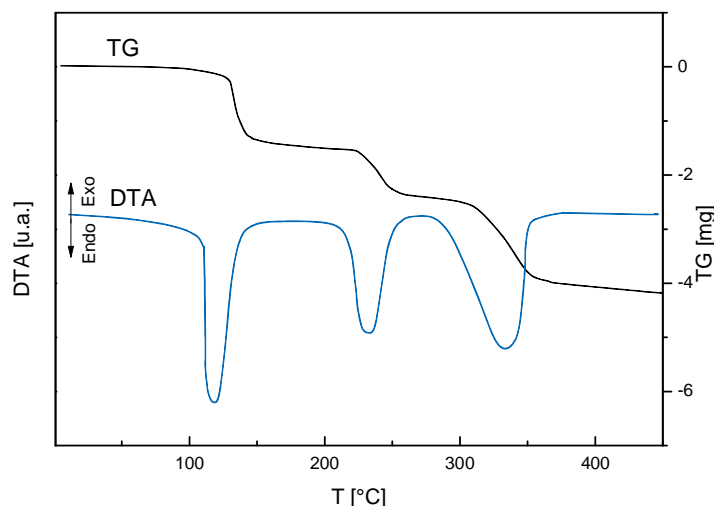


Figura 3-13: Diagramas TG-DTA de la fase CoMo_6 tratada en aire entre T ambiente y 450 °C.

Tabla 3-VIII (a): Datos comparativos correspondientes a los picos principales de pérdida de peso de los diagramas TG-DTA de las fases AlMo_6 , CoMo_6 , RhMo_6 y HMA ($[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$) entre T ambiente y 400 °C.

| Fase | T (°C) | T (°C) | T (°C) | Residuo sólido 400°C |
|-------------------------|--------|--------|--------|---|
| CoMo₆ | 132 | 238 | 350 | CoMoO ₄ , MoO ₃ |
| AlMo₆ | 175 | 255 | 395 | Al ₂ (MoO ₄) ₃ , MoO ₃ |
| RhMo₆ | 126 | 255 | 400 | MoRh ₂ O ₆ , MoO ₃ |
| HMA | 112 | 232 | 344 | MoO ₃ |

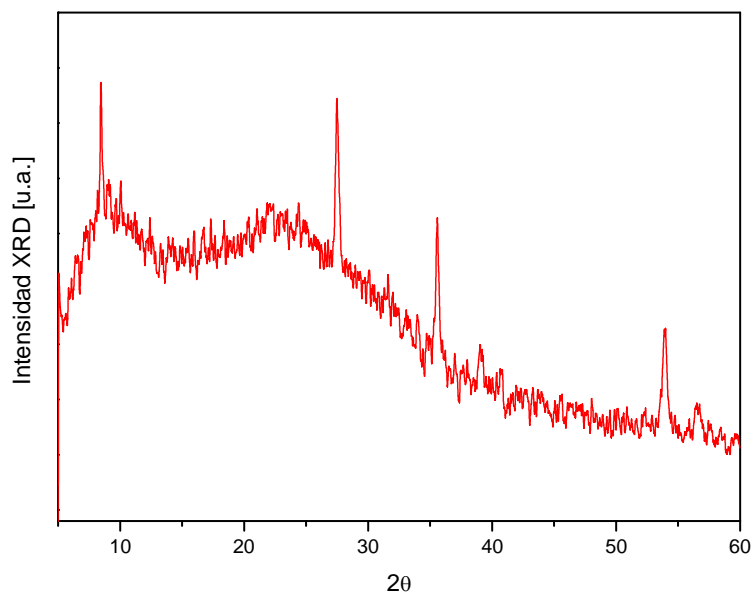


Figura 3-14: Diagrama XRD para la fase RhMo_6 tratada a 400 °C en aire. Picos correspondientes a la fase tipo trirutilo, MoRh_2O_6 .

En la figura 3-15 se presentan las variaciones relativas en los contenidos de Mo y Rh, así como la morfología de los productos correspondientes.

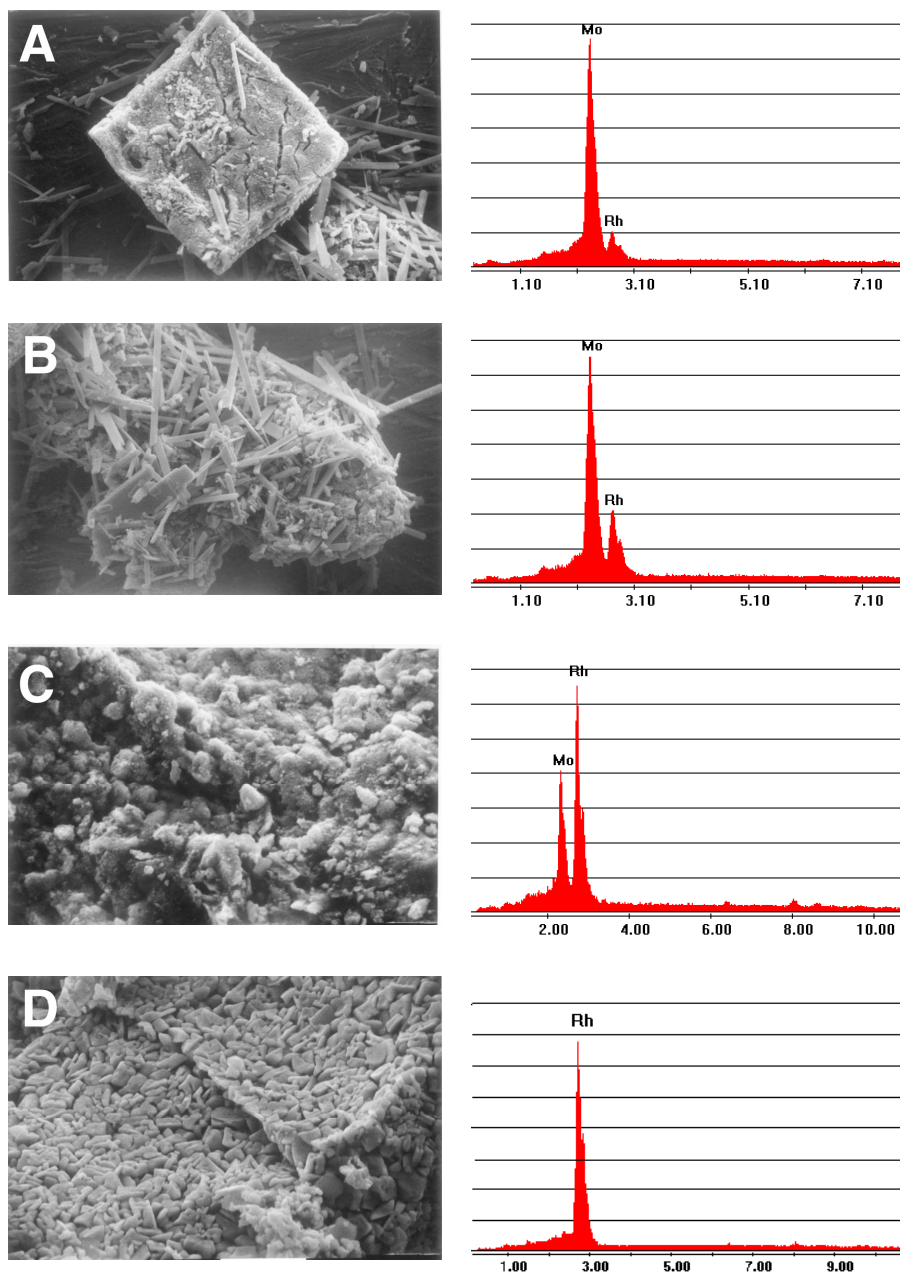


Figura 3-15: Microfotografías SEM y EDS de la fase RhMo_6 correspondientes a diferentes etapas del tratamiento térmico (en aire). (a) fase a temperatura ambiente magnificación x 680, 100 μm), (b) muestra tratada a 700 $^{\circ}\text{C}$ (magnificación x 650, 100 μm), (c) muestra tratada a 800 $^{\circ}\text{C}$ (magnificación x 2500, 10 μm) y (d) muestra tratada a 1000 $^{\circ}\text{C}$ (magnificación x 2500, 10 μm).

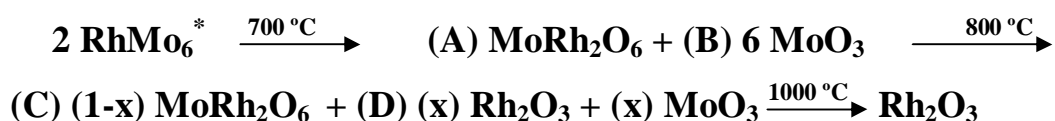
La tabla 3-IX indica los datos químicos correspondientes.

Tabla 3-IX: Datos de composición química semicuantitativa EDAX comparativos correspondientes a los picos principales de pérdidas de pesos de los diagramas TG-DTA de las fases AlMo_6 , CoMo_6 , RhMo_6 y HMA entre T ambiente y 1000 °C.

| Fase | Elemento | Original | 700 °C | 800 °C |
|-----------------|----------|----------|-----------|--------|
| AlMo_6 | Al | 4.75 | 16.10 | |
| | Mo | 95.45 | 83.90 | |
| CoMo_6 | Co | 8.90 | 38.50 | |
| | Mo | 90.10 | 61.50 | |
| RhMo_6 | Rh | 15.90 | 36.40-0 | 68.80 |
| | Mo | 84.10 | 63.60-100 | 31.20 |

Los datos comparativos de EDS, mostrados en la tabla 3-IX, también contribuyen al análisis de los efectos térmicos oxidativos. Se encuentra que la relación Rh/Mo (0.18) se incrementa a 2.20 (68.80 % Rh y 31.20 % Mo) para la muestra tratada a 850 °C, lo cual concuerda para la relación teórica correspondiente a la fase MoRh_2O_6 (Rh/Mo= 2.15, Rh= 68.20 % y Mo= 31.80 %).

En base a estos resultados es posible generar las secuencias de reacciones para la descomposición térmica de estas fases.



* AlMo_6 , CoMo_6 y RhMo_6 : se ha obviado la presencia de agua y amonio.

3.5.b. Comportamiento en atmósfera reductora: Reducción térmica programada (TPR)

En una atmósfera reductora de H_2/N_2 a elevadas temperaturas ocurre un complejo proceso de reducción del Mo(VI): $Mo(VI) \rightarrow Mo(IV) \rightarrow Mo^0$, el cual está influenciado por la coordinación del elemento, por la estructura cristalina de la fase original y la presencia de un metal adicional en la estructura [7, 15, 23].

Debido a la presencia del heteroátomo, las fases de Anderson son más fácilmente reducibles que el HMA hacia óxidos intermediarios (Mo_xO_y) mostrando una señal de TPR que comienza a temperaturas por debajo de 400 °C. La formación de estos óxidos resulta de interés en los procesos catalíticos, en especial el referido a la formación de sulfuros (hidrotratamiento: HDS y HYD) [17]. El estudio de TPR permite predecir el comportamiento catalítico de estos sistemas como precursores catalíticos [15].

3.5.b.I. $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$ ($TeMo_6$)

Debido a las posibilidades redox de sus componentes el sistema Te–Mo–O ha sido ampliamente estudiado. De hecho, se han establecido complejos equilibrios ternarios trimetálicos en los sistemas $MoO_3 - MoO_2 - TeO_2$ y $MoO_3 - TeO_2 - Te^0$ [26]. También se han observado ciertas incompatibilidades, el Mo no presenta estados de oxidaciones menores a (IV) en las posibles relaciones compatibles con esos sistemas. Por otra parte, puede formarse fácilmente Te^0 , metálico.

En base a la presencia de Te y Mo en la estructura estudiada, el estudio de TPR del $TeMo_6$ se llevó a cabo por comparación con el HMA así como con el ácido telúrico, TeO_2 paratelurita y la fase Anderson $AlMo_6$ (figura 3-16) [13, 15].

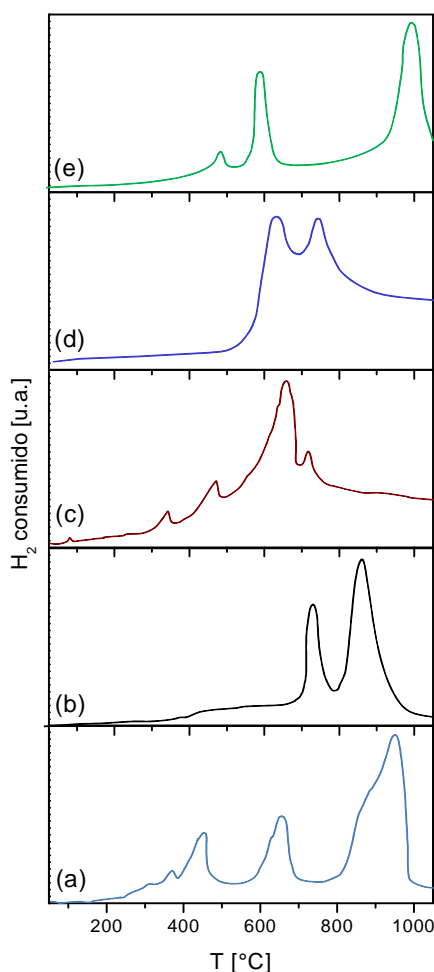


Figura3-16: Diagrama TPR comparativo para (a) la fase Anderson TeMo_6 , (b) HMA, (c) TeO_6H_6 , (d) TeO_2 y (e) AlMo_6 entre Temperatura ambiente y 1000 °C.

La tabla 3-X muestra los resultados del estudio de XRD, señalando las especies presentes identificadas a cada temperatura.

El efecto reductor del MoO_2 sobre el TeO_2 así como el efecto oxidante del MoO_3 sobre el Te° implica la formación de $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$. Estos procesos redox son responsables del amplio rango de existencia de esta fase, que alcanza hasta aproximadamente los 500 °C. Debido a que el $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ es incompatible con el TeO_2 y el MoO_3 es incompatible con el Te° , el Mo_4O_{11} se estabiliza a partir de los 550 °C. Ambos, Te° y MoO_2 , actúan como agentes sólidos reductores asegurando la presencia de Mo(VI) por encima de 500 °C. También debe tenerse en cuenta la evolución de Te° ($p^{\text{vapor}} \text{Te}^\circ = 1 \text{ mm}$ a 520 °C), metal que es eliminado a través del flujo gaseoso del gas reductor. Sin Te° no es posible

la reducción del Mo(VI). De esta manera, se establece una reacción de reducción independiente del agente reductor a temperaturas entre 500 y 650 °C. De hecho, en este intervalo de temperaturas no se observa una típica señal de TPR, donde la caracterización de las fases implica la siguiente reacción.

Tabla 3-X: Composición correspondiente a cada señal del TPR de la fase TeMo_6 .

| Temperatura (°C) | Composición de la fase |
|----------------------|--|
| Por encima de 350 °C | amorfa |
| 395 °C | $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}^{\text{a}}$, $\text{Te}_2\text{O}_5^{\text{a}}$ |
| 480 °C | $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{11}^{\text{a}}$, $\text{TeO}_2^?$ |
| 550 °C | Mo_4O_{11} , MoO_3^{a} , $\text{TeO}_2^?$ |
| 670 °C | MoO_2 , $\text{Mo}_4\text{O}_{11}^{\text{a}}$ |
| 1000 °C | Mo^0 |

^a Trazas



Sin embargo, la presencia de trazas de TeO_2 es suficiente para producir procesos cíclicos [4-7, 11, 15, 24-27].

Las medidas SEM-EDS corroboran las etapas del proceso de TPR. En la figura 3-17 se presentan las microfotografías en las distintas etapas de la reducción. Las fotografías (a), (b) y (c) muestran las morfologías de las muestras originales y de aquellas tratadas a 337 y 395 °C respectivamente. El análisis EDS de las muestras (a) y (b) revela un contenido de Te y Mo similar, pero para la muestra (c), donde prevalece el $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, esos valores se modifican. En la muestra tratada a 550 °C se observa Mo^0 como única especie metálica (figura 3-17 (d)). Las microfotografías mostradas en la figura 3-17 (e) y (f) se relacionan con la presencia de MoO_2 y Mo^0 respectivamente.

Asimismo, la presencia de Te° metálico, solo es observada en las muestras TeO_6H_6 y TeO_2 reducidas, inmediatamente después del pico de reducción, aunque parte del Te° ha sido arrastrado. La figura 3-17 (g) y (h) muestran pequeñas gotas de Te° que han sido obtenidas por enfriamiento brusco del vapor (templado).

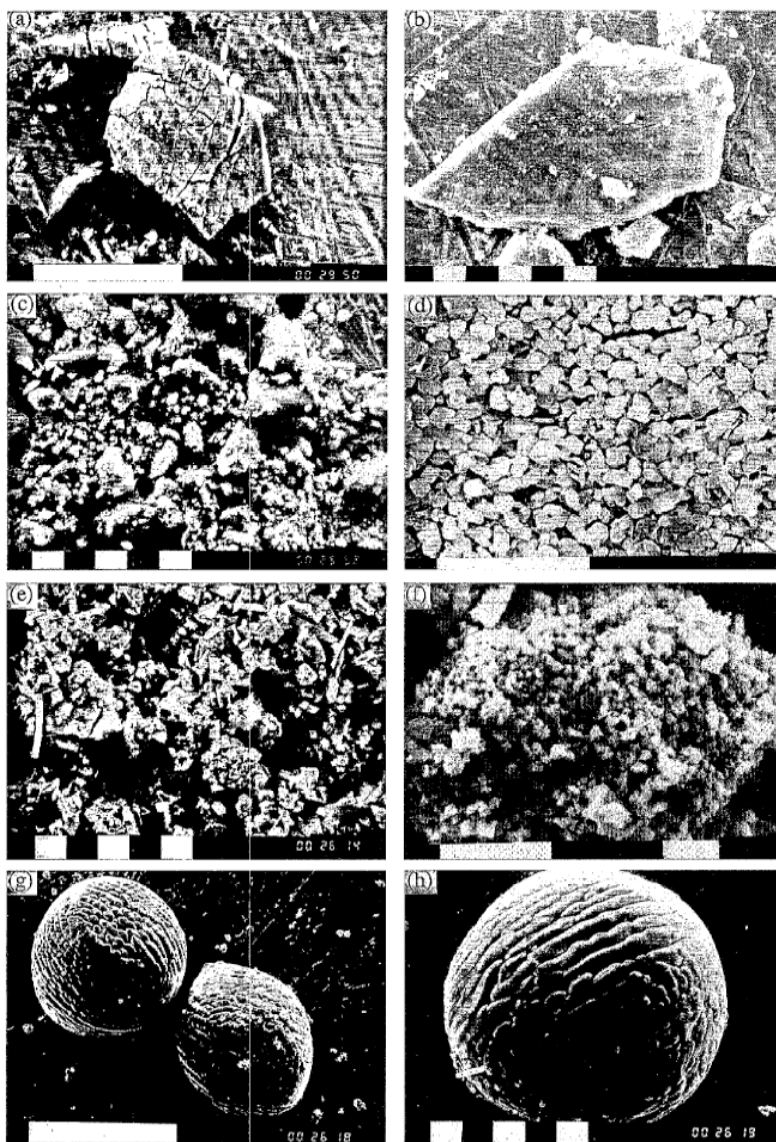


Figura3-17: Microfotografías SEM de (a) TeMo_6 (magnificación x 500, 100 μm); (b) muestra tratada a 337 $^\circ\text{C}$ (magnificación x 1000, 10 μm); (c) muestra tratada a 395 $^\circ\text{C}$ (magnificación x 1000, 10 μm); (d) muestra tratada a 550 $^\circ\text{C}$ (magnificación x 3000, 10 μm); (e) muestra tratada a 670 $^\circ\text{C}$ (magnificación x 1000, 10 μm); (f) muestra tratada a 1000 $^\circ\text{C}$ (magnificación x 3700, 10 μm); (g) TeO_6H_6 tratado a 660 $^\circ\text{C}$ (magnificación x 500, 10 μm); (h) TeO_2 tratado a 660 $^\circ\text{C}$ (magnificación x 1000, 10 μm).

3.5.b.II. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Al(III)}$, Co(III) y Rh(III) (XMo_6)

En la figura 3-18 se presentan los diagramas de TPR comparativos de las fases de Anderson en estudio XMo_6 , $\text{X} = \text{Al(III)}$, Co(III) y Rh(III) .

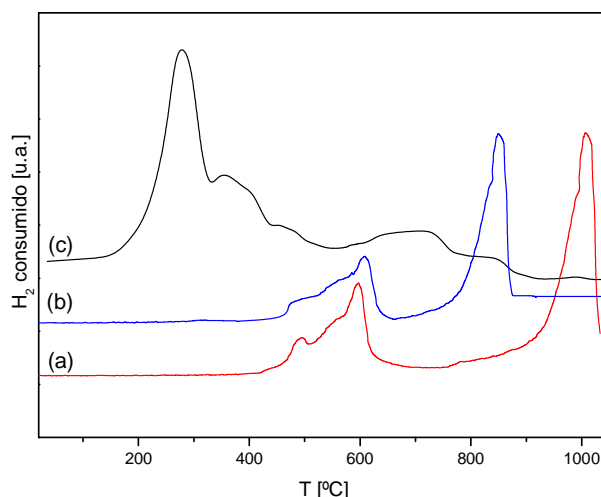


Figura 3-19: Diagramas TPR comparativos para las fases (a) AlMo_6 , (b) CoMo_6 y (c) RhMo_6 tratados entre Temperatura ambiente y 1000 °C.

Los diagramas correspondientes a las fases CoMo_6 y AlMo_6 , presentan dos señales agudas atribuidas a las etapas de reducción de Mo(VI) : (1) $\rightarrow \text{Mo(IV)}$ y (2) $\rightarrow \text{Mo}^\circ$, las mismas se observan en los rangos de temperaturas de 500 a 730 °C y de 850 a 990 °C, respectivamente [7, 15].

El diagrama TPR de la fase AlMo_6 , presenta un área doblemente mayor para el proceso $\text{Mo(IV)} - \text{Mo}^\circ$ (segunda etapa, alrededor de 990 °C) respecto a la reducción $\text{Mo(VI)} - \text{Mo(IV)}$ (primer pico a 586 °C), para esta fase, la señal correspondiente a la segunda etapa de reducción se encuentra desplazada hacia mayores valores debido a la formación de una fase tipo rutilo $(\text{Mo,Al})\text{O}_2$ reducida, térmicamente estable, observada por XRD en la muestra tratada hasta dicha temperatura [15].

El diagrama TPR de la fase RhMo_6 , difiere notablemente de los correspondientes a las fases AlMo_6 y CoMo_6 , presenta una señal muy intensa a $285\text{ }^\circ\text{C}$, varias señales de baja intensidad entre 390 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ y otra a $732\text{ }^\circ\text{C}$.

La caracterización de los productos intermediarios de las fases tratadas en condiciones de TPR, corroboran la idea de un efecto promotor del heteroátomo sobre la deducibilidad del Mo, especialmente observado en el estudio del RhMo_6 , en efecto: los datos EDS de los productos intermediarios para esta fase mostraron un incremento en el contenido de Mo (89 %) a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y una subsecuente disminución (85%) a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Este proceso involucra la reducción progresiva del Mo(VI) a Mo^0 , que se manifiesta a través de señales de relativa intensidad a bajas temperaturas. Por tal motivo la superficie de las partículas se enriquecen en Mo [15]. La reducción completa del MoO_2 remanente se observa a los $732\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose una relación Rh/Mo (0.18) similar a la de la muestra original sin someter a TPR.

Este efecto promotor también puede observarse en la especie CoMo_6 y se debe a la incipiente reducción del heteroátomo. Tratamientos de TPR adicionales a temperaturas intermedias y la posterior caracterización por XRD y FT-IR revelaron la presencia de productos intermediarios que resultaron: Mo_4O_{11} , CoMoO_4 y MoO_2 a 430 , 500 y $610\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, mientras que la reducción del Mo a la especie metálica, ocurre a una temperatura menor ($848\text{ }^\circ\text{C}$) que para las fases que no contienen un metal de transición como heteroátomo (AlMo_6) así como para el HMA [15].

La tabla 3-XI indica comparativamente las temperaturas de las principales señales de TPR y los productos encontrados por XRD, incluyendo los resultados para el HMA. Asimismo, se incluyen los potenciales redox, con el fin de mostrar el efecto de la reducibilidad del heteroátomo en la reducción del Mo.

Este estudio pone en evidencia que el efecto promotor observado en las fases conteniendo heteroátomos metálicos de transición, depende del potencial redox del heteroátomo y puede interpretarse en el marco del modelo denominado “shrinking core” [15]. El mismo establece que el efecto reductor se incrementa por acción del heteroátomo reducible, produciendo probablemente, un sistema conteniendo una fase metálica bien dispersa con un íntimo contacto entre partículas. Así, a mayor reducibilidad del heteroátomo, mayor reducibilidad del Mo. Este efecto sinérgico,

genera dos reacciones de reducción solapadas. En el caso de la reducción del RhMo_6 a bajas temperaturas, el proceso se desarrolla según: Mo(VI) a MoO_2 a Mo° . De esta manera, el área del segundo proceso de reducción disminuye notablemente. La característica de este tipo de procesos (elevada velocidad y bajas temperaturas) inhibe el adecuado reordenamiento de los átomos, afectando no solo el tamaño y distribución de las partículas, sino también la nucleación y crecimiento de los productos intermedios oxídicos. Consecuentemente el MoO_2 obtenido a bajas temperaturas, presentó baja cristalinidad y resultó amorfo a los análisis de XRD.

Tabla 3-XI: Temperaturas de las principales señales TPR, productos mayoritarios y potenciales redox de los heteroátomos (X) de las fases AlMo_6 , CoMo_6 , RhMo_6 y HMA, este último a modo comparativo.

| Fase | Potencial de reducción X (v) | Temp. del proceso Mo(VI)-Mo(IV) | Productos | Temp. del proceso Mo(IV)-Mo ^o | Productos |
|-------------------------|--|---------------------------------------|---|--|--|
| RhMo₆ | 0.78 | 285 °C | Rh ^o , MoO ₂ , Mo ^o | 732 °C | Rh ^o , Mo ^o |
| CoMo₆ | 1.80 ^a , -0.28 ^b | 610 °C | CoMoO ₄ , MoO ₂ | 848 °C | CoMoO ₄ |
| AlMo₆ | -1.66 | 586 °C | MoO ₂ ^c | 990 °C | Mo ^o , Al ₂ O ₃ |
| AHM | | 730 °C | MoO ₂ | 850 °C | Mo ^o |

^aCo(III) – Co(II), ^bCo(II) – Co^o, ^c“(Mo,Al)O₂” fase reducida tipo rutilo, no estequiométrica [17].

3.5.b.III. Solución sólida (Al,Rh)Mo₆

El diagrama de TPR de la solución sólida [Rh_{0.25}Al_{0.75}]Mo₆ presentado en la figura 3-20 muestra un comportamiento intermedio entre el correspondiente al RhMo₆ y al AlMo₆, corroborando la formación de una solución sólida. En efecto, se observa un corrimiento en las señales TPR hacia mayores temperaturas por incremento del contenido de Al, o bien a la disminución del contenido de metal noble en la estructura.

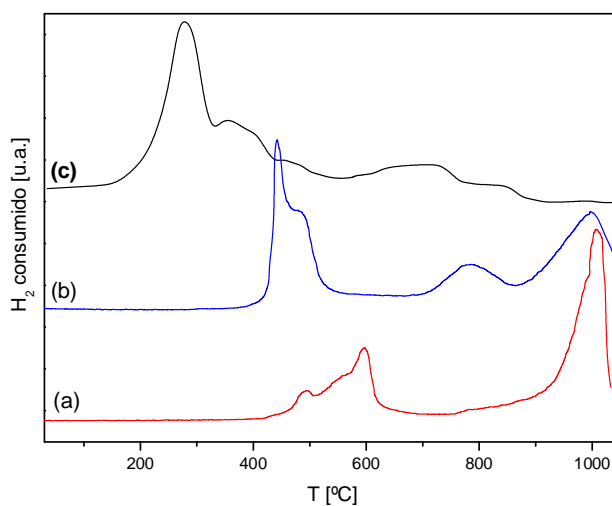


Figura 3-20: Diagramas TPR comparativos de las fases: (a) AlMo₆, (b) [Rh_{0.25}Al_{0.75}]Mo₆ y (c) RhMo₆ entre T ambiente y 1000 °C.

Para la fase RhMo₆, se observa la señal intensa a 285 °C asignada a la reducción Rh(III) – Rh⁰ (solapada con la secuencia de reducción Mo(VI) - Mo(IV) – Mo⁰ entre 300 y 450 °C) como se explicó en la sección anterior. En la solución sólida el proceso de reducción de la primera etapa Mo(IV) – Mo⁰ ocurre a mayor temperatura con un comportamiento cercano al de la fase AlMo₆ (diferente al observado para otras fases Anderson y en el HMA), pudiéndose suponer la aparición de la fase MoO₂ tipo rutilo [15]. En el otro extremo de la solución sólida, la disminución del contenido de Al y el aumento del contenido de metal noble altamente dispersado reduce la temperatura del segundo paso de reducción. Sin embargo, como el contenido de Rh es muy bajo, no puede observarse la presencia de MoO₂ monoclinico. Así, se puede esperar la presencia de una mezcla de productos de reducción, que se asemejan a los productos derivados de las fases HMA y AlMo₆. Esto sugiere una correlación entre la proporción y el tipo de

heteroátomo que promueve la ruptura “spillover” de la molécula de H_2 , lo cual genera una combinación adecuada para promover la reducibilidad del Mo y la dispersión del metal aún en presencia de una fase $RhMo_6$ rica en Al.

3.6. Conclusiones parciales

Se sintetizaron y caracterizaron estructural y espectroscópicamente, heteropolimolibdatos de estructura tipo Anderson “ XMo_6 ” con $X = Co(III)$, $Al(III)$, $Rh(III)$ y $Te(VI)$, resultando isomorfas las tres primeras. Se preparó la solución sólida $(Al,Rh)Mo_6$ con un rango de existencia limitado debido a las diferencias de tamaño entre los iones $Al(III)$ y $Rh(III)$.

3.6.a. $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$ ($TeMo_6$)

En relación al comportamiento de la fase conteniendo Te (VI), los resultados difieren según se trate de atmósfera oxidante o reductora.

En principio se pudo detectar que aún en atmósfera inerte, el NH_3 liberado a 250 °C puede actuar como reductor sobre el $Te(VI)$, conduciendo a la formación de Te_2O_5 y finalmente TeO_2 . Asimismo, en ambiente reductor se pudo establecer un equilibrio reversible entre el Mo y el Te, teniendo lugar las reacciones: $Mo(VI) - Mo(IV)$ y $Te(VI) - Te(IV)$. Sin embargo, las especies reducidas son incompatibles, produciendo $Mo(VI)$ y Te^0 , y llevando a la formación de $TeMo_5O_{16}$ (estable entre 400 y 500 °C). El comportamiento térmico inusual, basado en los procesos redox es observado hasta la desaparición del Te (eliminado por la corriente gaseosa).

3.6.b. $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Al(III)}$, Co(III) y Rh(III) (XMo_6)

El comportamiento térmico de las especies conteniendo Co y Al en condiciones oxidantes, condujo a los siguientes resultados:

- La fase conteniendo el heteroátomo Al dio lugar a la formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, mientras que el Co generó la especie CoMoO_4 tanto en atmósfera oxidante como inerte, debido a la estabilización del estado de oxidación inferior del Co con el aumento de temperatura. En ambos casos se detectó también la presencia de MoO_3 .

- La fase de Rh(III) presentó un comportamiento diferente sin la formación del molibdato, generando una fase intermedia tipo tri-rutilo MoRh_2O_6 , estable entre 700 y 900 °C, así como la segregación de MoO_3 en este rango de temperaturas y la formación de Rh_2O_3 como producto final de descomposición.

El comportamiento en ambiente reductor, reveló los siguientes resultados:

- La presencia del heteroátomo X(III), decrece la estabilidad del heteropolianión según la secuencia $\text{Rh} < \text{Co} < \text{Al}$.

- Para la fase de Co(III) se observó la formación de CoMoO_4 y óxidos inferiores de Mo a 500 °C, mientras que para el Al(III) se identificó una fase tipo rutilo-reducida “ $(\text{Mo},\text{Al})\text{O}_2$ ”.

- La temperatura final de reducción para $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$ resultó similar que para el HMA (~ 800 °C), en el caso de CoMo_6 , indicando la presencia de dióxido de Mo estequiométrico. La reducibilidad del Mo(IV) se ve afectada por la incorporación del Al en la red de dicho óxido, sugiriendo una mayor estabilidad.

- El comportamiento observado para la fase RhMo_6 en condiciones reductoras resultó diferente al mostrado por las anteriores. La presencia del Rh metálico induce la reducción completa $\text{Mo(VI)} - \text{Mo(IV)} - \text{Mo}^\circ$ a bajas temperaturas (alrededor de 250 °C). La alta reducibilidad de RhMo_6 , puede asociarse al carácter oxidante del heteroátomo ($E^\circ \text{Rh(III)/Rh}^\circ = 0.44 \text{ V}$) el cual afecta la estabilidad del Mo(VI). Sin embargo, la reducción $\text{Rh(III)} - \text{Rh}^\circ$ ocurre a temperaturas mayores que la observada

para otros sistemas binarios Rh–O, debido a las características estructurales del heteropolianión que le confieren estabilidad diferente.

- En relación al comportamiento en atmósfera reductora de la fase sustituida (Al,Rh)Mo₆, el mismo resultó intermedio a los observados para los correspondientes miembros finales (RhMo₆) y (AlMo₆) de la serie, indicando el importante rol promotor del metal noble, aún en baja proporción, en la reducibilidad del Mo.

REFERENCIAS: Capítulo 3

- [1] H. T. Evans, Jr., J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 1291.
- [2] M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer, Berlin (1983).
- [3] Evans, Jr et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975 (1975) 505.
- [4] C. Rocchiccioli Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Inorg. Chem., 22 (1983) 207.
- [5] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli Deltcheff, Inorg. Chem., 23 (1984) 598.
- [6] I. L. Botto, A. C. Garcia, H. J. Thomas, J. Phys. Chem. Solids., 53 (1992) 1075.
- [7] I. L. Botto, C. I. Cabello, G. Minelli, M. Occhiuzzi, Mat. Chem. Phys., 39 (1994) 21.
- [8] C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, O. Mentré, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, Inorg. Chem., 43 (2004) 4636.
- [9] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, E. Payen, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (7) (1998) 937.
- [10] K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai, M. Miwa, Polyedron, 6 (1987) 213.
- [11] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. Raman Spectr., 21 (1990) 683.
- [12] M. H. Alizadeh, J. S. Emampoura, A. R. Salimi, H. Razavi, Spectrochimica Acta Part A, 66 (2007) 1126–1132.
- [13] J. Loub, Collect. Czech. Chem. Commun., 42 (1977) 960.
- [14] I. L. Botto, J. Less Common Metals, 128 (1986) 47.
- [15] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, Thermochim. Acta, 232 (1994), 183.
- [16] C. I. Cabello, I. L. Botto, F. Cabrerizo, M. G. González, H. J. Thomas, Ads. Sci. & Tech. 18 (7) (2000) 591.
- [17] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, Appl. Catal. A, 197 (2000) 79.
- [18] I. Pettiti, I. L. Botto, C. I. Cabello, S. Colonna, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, H. J. Thomas, Applied Catal., A: General, 220 (1-2) (2001) 113.
- [19] H. So, M. T. Pope, Inorg. Chem., 11 (1972) 1441.
- [20] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, J. Catal., 119 (1989) 400.
- [21] A. B. P. Lever, "Inorg. Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [22] H. T. Evans, J. S. Showell, J. Am. Chem. Soc., 91, (1969) 3275.
- [23] I. L. Botto, C. I. Cabello, H. Thomas, Mater. Chem. Phys., 47 (1997) 37-45.
- [24] I. L. Botto, C. I. Cabello, H. J. Thomas, Thermochim. Acta, 211 (1992) 229.

- [25] A. Jones, B. Mc Nicol, "Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization", Marcel Dekker, New York (1986) 109.
- [26] I. L. Botto, E. J. Baran, Z. Anorg. Allg. Chem., 476 (1981) 214.
- [27] M. E. Escobar, E.J. Baran, Afinidad, 39 (1982) 409.

Capítulo 4:

CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS COMPLEJAS POR COMBINACIÓN DE ISO Y HETEROPOLIOXOCOMPUESTOS: “COMPOSITOS INORGÁNICOS”

4.1. Caracterización estructural mediante XRD

En las figuras 4-1 a 4-3 se presentan, comparativamente los diagramas de difracción de XRD para todos los heteropolicompositos ("compositos") sintetizados y estudiados en el marco de esta tesis. Del análisis surge que las especies del tipo $Al_{13}-XMo_6$ ($X = Al(III), Co(III), Cr(III), Rh(III)$) y $Al_{13}-Co_2Mo_{10}$ presentan una baja cristalinidad, resultando la fase $Al_{13}-HMA$ la de mejor definición, sin embargo existe una buena concordancia en la posición de las líneas de difracción más intensas. El análisis por XRD no resulta una herramienta satisfactoria para identificar la formación de estas fases.

La pérdida de cristalinidad puede asociarse al incremento del radio iónico del heteroátomo $M(III)$, que afecta formalmente el entorno del polication.

En este sentido, es conocido el concepto de flexibilidad cristalina, "lattice flexibility" el que permite comprender cómo se afecta una estructura cuando se produce una ligera disminución en la simetría local.

La presencia de $Al(III)$ tanto en la especie catiónica como aniónica favorece la conexión polication-heteropolianión incrementando la cristalinidad de la fase $Al_{13}-AlMo_6$.

En lo que respecta a la posible formación de la fase VMo_6 , en el Capítulo 2 se hizo referencia a la preparación de la misma, la técnica de XRD no resulta apropiada para la caracterización del posible "composito" formado con el Al_{13} , dado que no existe información cristalográfica que pueda utilizarse como referencia. En forma similar, la formación de compuestos conteniendo el anión Co_2Mo_{10} , no pudo confirmarse por XRD, incluyendo la muy baja resolución de los correspondientes diagramas. En las figuras 4-2 se observan comparativamente las fases complejas de $V(V)$. Las restantes especies compuestas son totalmente amorfas a los rayos X (como se muestra en la figura 4-3).

Resulta sugestiva la similitud entre las fases conteniendo VMo_6 y $V_{10}O_{28}$ (esta última confirmada por datos bibliográficos pero no cristalográficos).

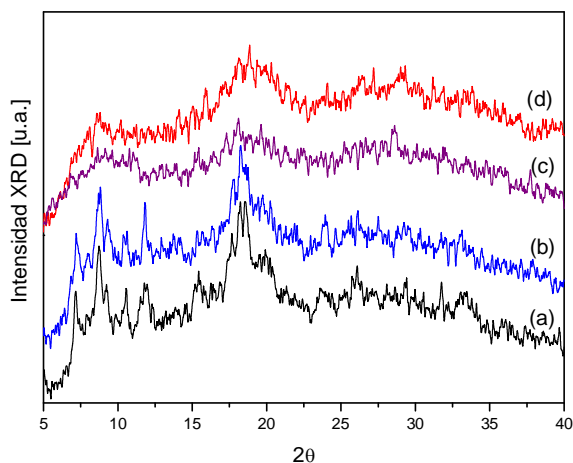


Figura 4-1: Diagramas de difracción XRD comparativos para las fases: (a) $\text{Al}_{13}\text{-HMA}$ y $\text{Al}_{13}\text{-XMo}_6$, X= (b) Al(III), (c) Cr(III) y (d) Co(III).

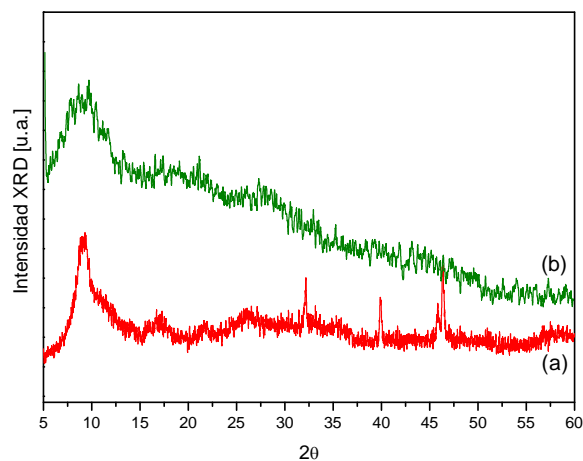


Figura 4-2: Diagramas de difracción XRD comparativos para las fases: (a) $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$ y (b) $\text{Al}_{13}\text{-V}_{10}\text{O}_{28}$.

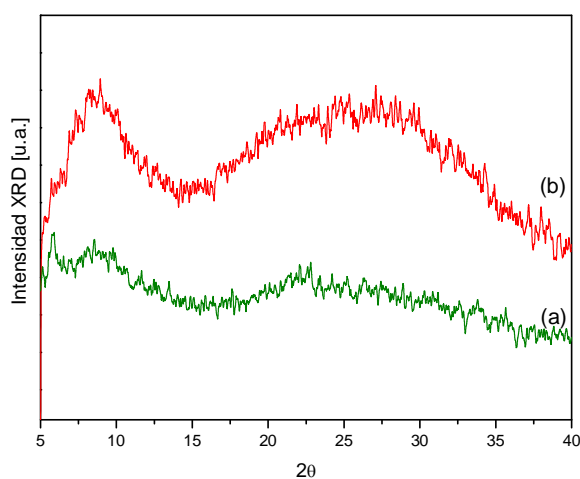


Figura 4-3: Diagramas de difracción XRD comparativos para las fases: (a) $\text{Al}_{13}\text{-W}$ y (b) $\text{Al}_{13}\text{-PW}$.

4.2. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica SEM y Análisis químico semicuantitativo EDS

En las figuras 4-4 (a) y (b) se muestran las micrografías típicas para las especies isomorfas conteniendo AlMo_6 y CrMo_6 .

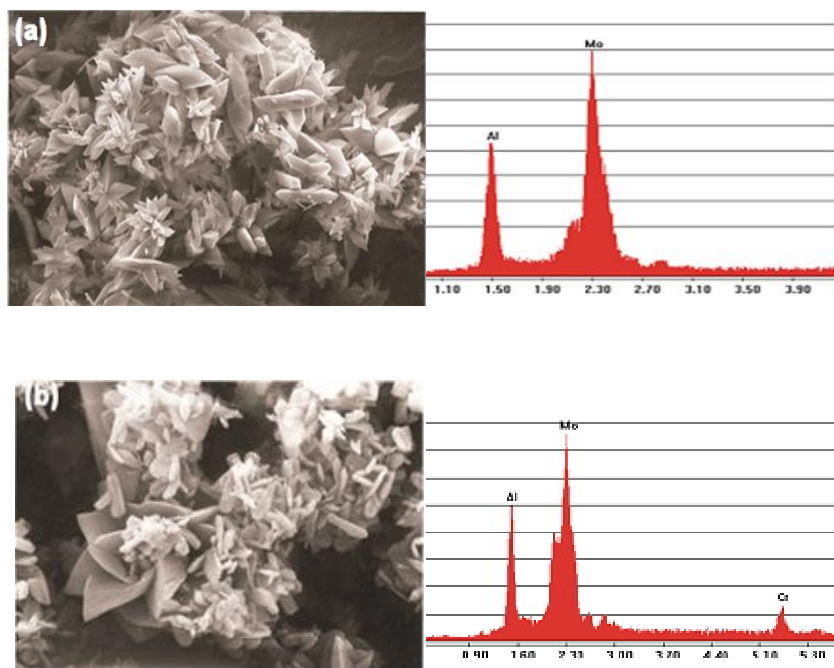


Figura 4-4: Microfotografía SEM de las fases complejas (a) $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ (magnificación x1500, 10 μm) y (b) $\text{Al}_{13}\text{-CrMo}_6$ (magnificación x 4000, 10 μm).

La incertidumbre respecto a la formación de la fase $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$, señalada por XRD, se puede aclarar, en parte, en base a los datos químicos. Estos últimos indican que la técnica empleada para la síntesis de $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$ llevaría a la formación mayoritaria de la fase $\text{Al}_{13}\text{-V}_2\text{Mo}_6$ cuyos valores teóricos son: 33.6 % de Al, 9.97 % de V y 56 % de Mo. La presencia de otra fase compuesta como $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ puede ser sugerida en la mezcla.

Asimismo se observan discrepancias entre los valores experimentales y teóricos para las fases $\text{Al}_{13}\text{-W}_{12}$ y $\text{Al}_{13}\text{-PW}_9$.

La tabla 4-I presenta los datos EDS de las especies estudiadas. Se observa que en todos los compuestos la relación Al/X es comparable a la teórica correspondiente. En el caso de las fases $\text{Al}_{13}\text{-HMA}$ y $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ la diferencia observada entre los valores experimental y teóricos reside en la presencia de Al como heteroátomo. En el caso de la fase $[\text{Al,Rh}]_{13}\text{-(Al,Rh)Mo}_6$ las diferencias se deben a que prevalece la fase a causa de la diferencia marcada de tamaños entre el Rh(III) y Al(III).

Tabla 4-I: Datos del análisis químico por EDS, obtenidos para los “compositos” preparados junto al sintetizado según *Ho Son y col.* a modo comparativo.

| Compuesto | % peso Al | | % peso Mo (ó W, V) | | % peso X | | Al/Mo (óW) | |
|---|-----------|------|--------------------|------|----------|------|------------|------|
| | Teór. | Exp. | Teór. | Exp. | Teór. | Exp. | Teór. | Exp. |
| $\text{Al}_{13}\text{-HMA}$ | 26.02 | 26.9 | 74 | 73.0 | - | - | 1.25 | 1.3 |
| $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ | 26.02 | 26.6 | 74 | 73.4 | - | - | 1.25 | 1.3 |
| $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$ | 21.66 | 24.2 | 71.05 | 68.0 | 7.27 | 7.8 | 1.08 | 1.1 |
| $\text{Al}_{13}\text{-CrMo}_6$ | 21.85 | 25.9 | 71.67 | 67.1 | 6.47 | 7.0 | 1.08 | 1.1 |
| $(\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3})\text{-AlMo}_6$ | 21.83 | 26.1 | 68.90 | 66.4 | 9.25 | 7.5 | 1.12 | 1.4 |
| $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$ | 35.9 | 34 | 58.88 | 58.2 | 5.21 | 7.7 | 1.86 | 1.3 |
| $\text{Al}_{13}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ | 24.57 | 20.9 | 67.17 | 69.4 | 8.25 | 9.6 | 1.08 | 0.9 |
| $\text{Al}_{13}\text{-V}_{10}\text{O}_{28}$ | 40.79 | 43.2 | 59.20 | 62.3 | - | - | 1.30 | 2.5 |
| $\text{Al}_{13}\text{-V}_2\text{W}_4$ | 29.54 | 33.2 | 61.89 | 64.3 | 8.57 | 9.4 | 2.17 | 2.6 |
| $\text{Al}_{13}\text{-W}_{12}$ | 13.72 | 19.0 | 86.27 | 81.0 | - | - | 1.08 | 1.6 |
| $\text{Al}_{13}\text{-PW}_9$ | 17.23 | 13.6 | 81.24 | 84.7 | 1.52 | 1.6 | 1.30 | 1.0 |

Un aspecto interesante de destacar es el color observado para la fase Co(III) en comparación con la fase de Anderson original, típica del Co(III) en entorno octaédrico (figura 4-5).

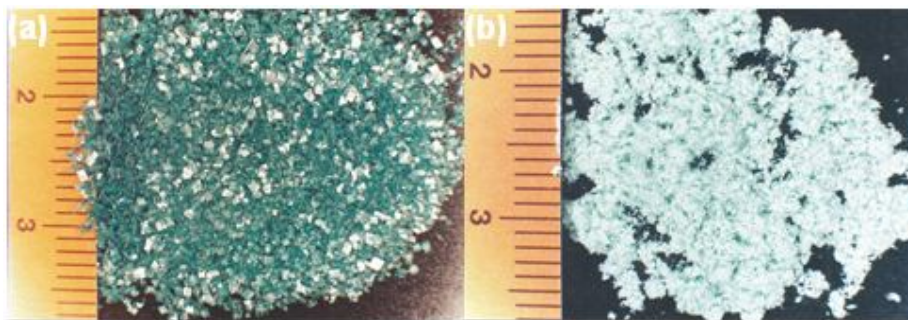


Figura 4-5: Fotografías comparativas representativas de la morfología macroscópica de: (a) la fase Anderson CoMo_6 y (b) el “composito” $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$.

4.3. Caracterización mediante espectroscopía vibracional (FT-IR y Raman)

Las asignaciones de las señales fue realizada en función de las unidades estructurales de los HPOMs unidos a la matriz de Al_{13} . En este último caso, y como referencia se toma el espectro del Al_2O_3 , fase que presentando el Al en un entorno octaédrico muestra bandas FT-IR a partir de los 600 cm^{-1} . Sin embargo el Al en entorno tetraédrico presenta bandas a mayores valores, dependiendo además de si estas especies, se encuentran como simples (aisladas) o en forma condensada. Asimismo, la presencia de vibraciones Al–OH (en fases hidroxiladas o hidratadas) se observa como señales FT-IR en la zona de $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$. Resulta evidente que gran parte de estas señales solapan con las correspondientes al HPOM. Por consiguiente, en los “compositos”, conteniendo Al(III) octa y tetracoordinado, la presencia de la matriz aluminosa se visualiza únicamente a través de la señal que como un pequeño hombro se ubica en 1003 cm^{-1} (Al–OH). Como se señaló anteriormente, las señales de las vibraciones Al–O en la zona de $400 - 600\text{ cm}^{-1}$ se solapan con los modos de deformación de las especies del heteropolianión. En la figura 4-6 se presentan los espectros de los denominados “compositos” para heteroátomos diferentes. Las diferencias en resolución y las ligeras modificaciones en la posición son atribuidas al heteroátomo en el HPOM y sus posibilidades de interacción con la matriz rica en Al.

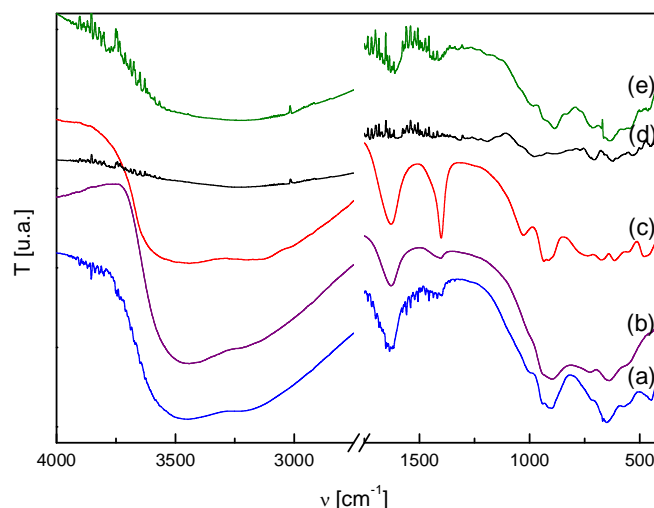


Figura 4-6: Espectros FT-IR de los “compositos” sintetizados en base a fases Anderson: (a) $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$, (b) $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$, (c) $\text{Al}_{13}\text{-CrMo}_6$, (d) $\text{Al}_{13}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ y e) $(\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3})\text{-AlMo}_6$, entre 4000 y 400 cm^{-1} .

La figura 4-7 muestra comparativamente los espectros de fases compuestas conteniendo vanadio, observándose muy baja resolución, en tanto que la figura 4-8 muestra a modo de ejemplo los espectros de las fases que surgen de la combinación $\text{Al}_{13}\text{-XMo}_6$ con los de las fases puras XMo_6 , ejemplificando con $\text{X} = \text{Al(III)}$.

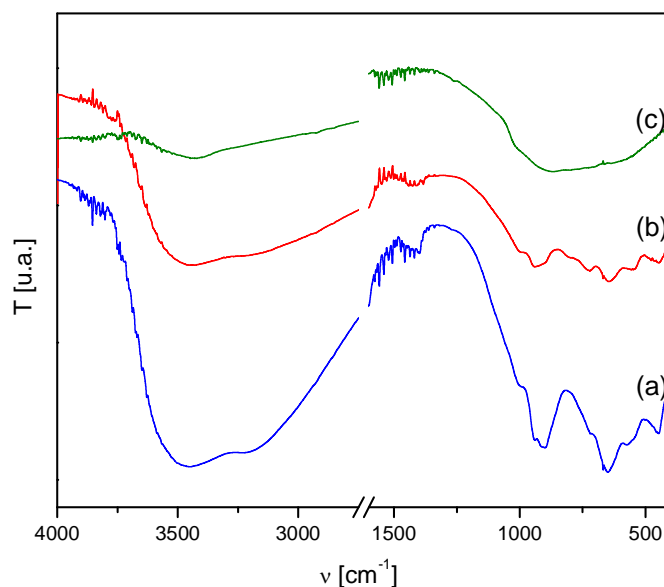


Figura 4-7: Espectros FT-IR comparativos de “compositos” conteniendo V(V): (a) $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ (tomado como referencia), (b) “ $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$ ” y (c) $\text{Al}_{13}\text{-V}_{10}\text{O}_{28}$, entre 4000 y 400 cm^{-1} .

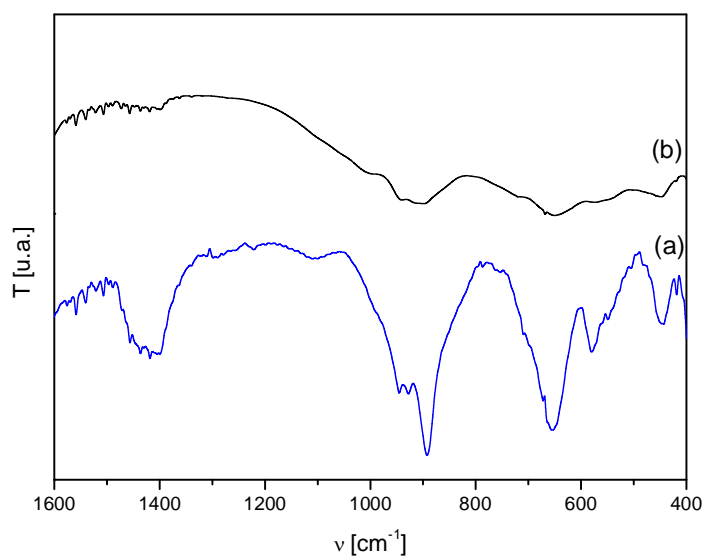


Figura 4-8: Espectros FT-IR de: (a) AlMo_6 y (b) $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$.

En las tablas siguientes 4-II a 4-IV se presenta la asignación del espectro vibracional para algunas de las fases estudiadas, en particular aquellas conteniendo el anión tipo Anderson. En todas ellas se observan señales FT-IR intensas en la zona alta del espectro $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ características de los enlaces O–H de diferente magnitud. En la zona de 1600 cm^{-1} se aprecian las bandas de la deformación angular del H_2O , en tanto que en la zona intermedia (aprox. $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$) los espectros FT-IR revelan las típicas bandas de las vibraciones atribuidas a los grupos estructurales del HPOM.

La espectroscopia Raman y en especial la técnica de Microanálisis Raman, resulta adecuada para medir comparativamente el efecto de la interacción en la matriz, dado que las señales son más agudas e intensas. Así, la tabla 4-IV resume las modificaciones operadas en la red de la fase compuesta respecto al HPOM libre. Básicamente se aprecia un debilitamiento del enlace Mo–O terminal al insertarse el anión en la matriz aluminosa.

Tabla 4-II: Asignación de las bandas FT-IR entre 1100 y 400 cm^{-1} para las fases $\text{Al}_{13}\text{-XMo}_6$, incluyendo las asignaciones para las fases de Anderson puras.

| AlMo_6 | $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ | CoMo_6 | $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$ | CrMo_6 | $\text{Al}_{13}\text{-CrMo}_6$ | Asignación |
|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|--|
| | 1003 m | | 1028 m | | 1002 h | ν Al–OH |
| 946 f | 944 f | 941 f | 940 f | 947 mf | 946 f | ν_{sim} Mo–Ot |
| 926 f | | 918 f | 910 f | 922 f | | |
| 892 mf | 901 f | 888 mf | 900 h | 891mf | 897 f | ν_{asim} Mo–Ot |
| 860 h | | | | | | A partir de esta zona se observan los sig. modos: ν Mo–O _b ; ν X–O, X= Al, Co, Cr; libraciones OH; modos de red; ν Mo–O _c y deformaciones angulares. |
| 830 h | | | | | | |
| 710 h | 727 h | | 736 d | | 726 d | |
| 650 mf | 646 f | 651 mf | 670 m | 649 mf | 640 mf | |
| | | | 614 m | | | |
| 578 m | 576 m | 581 m | | 574 m | 574 h | |
| | | 570 h | 555 h | 550 d | 558 h | |
| 542 m | | | | 543 d | | |
| | | | | | | |
| 444 m | 448 m | 448 m | 455 m | 481 md | 453 h | |

Ref: f: fuerte; mf: muy fuerte; m: media; h: hombro

Tabla 4-III: Asignación de bandas FT-IR entre 1100 y 400 cm^{-1} para fases combinadas conteniendo V(V).

| $\text{Al}_{13}\text{-V}_{10}\text{O}_{28}$ | $\text{Al}_{13}\text{-V}_2\text{Mo}_6$ | Asignación |
|---|--|--|
| 1005 h | | $\nu \text{ Al-OH}$, $\nu \text{ Mo-Ot}$ |
| | 991 h | $\nu \text{ V-Ot}$ |
| 953 f | | |
| | 939 f | |
| 896 h | | A partir de esta zona se observan los siguientes modos: ν Mo-O-Mo, ν V-O-Mo, ν Al-O, libraciones OH, modos de red, deformaciones angulares |
| 825 h | | |
| | 796 h | |
| 726 m | 726 m | |
| | 644 f | |
| 608 m | | |
| 554 d | 550 m | |
| | 448 m | |

Ref: f: fuerte; mf: muy fuerte; m: media; h: hombro

La figura 4-9 presenta, en forma comparativa, los espectros Raman de “compositos” conteniendo diferentes metales trivalentes. Pueden observarse ligeras variaciones las que pueden explicarse en función del heteroátomo presente.

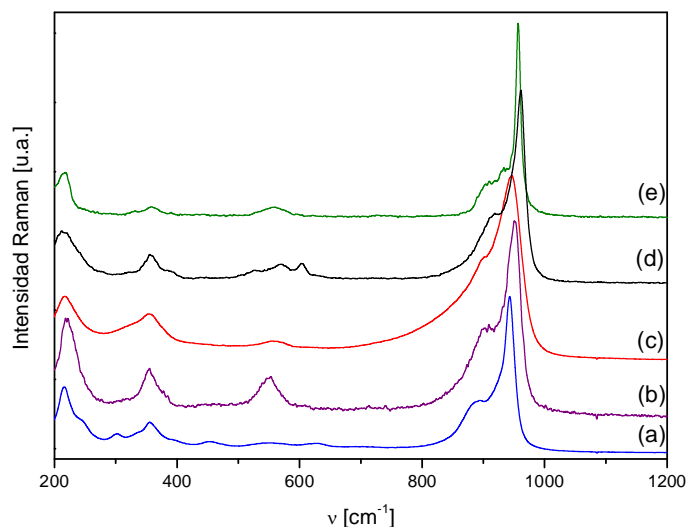


Figura 4-9: Espectros Raman entre 200 y 1200 cm^{-1} correspondientes a los “compositos” sintetizados en base a fases Anderson: (a) $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$, (b) $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$, (c) $\text{Al}_{13}\text{-CrMo}_6$, (d) $\text{Al}_{13}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ y e) $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}\text{-AlMo}_6$.

En general, la línea Raman característica de los estiramientos simétricos Mo–O más cortos aparece localizada en torno a los 945 cm^{-1} mientras que el correspondiente estiramiento antisimétrico aparece también activado en Raman y si bien presenta una intensidad mucho menor, se localiza en torno a los 898 cm^{-1} . Los puentes en los que el Mo se encuentra involucrado se localizan en torno a los 550 cm^{-1} , en tanto que las deformaciones angulares, las libraciones de los grupos relativos al agua y OH y los modos de red se solapan o combinan en las zonas de menor número de onda. Las tres señales Raman indicadas anteriormente son sensibles al heteroátomo y en general se observa un desplazamiento hacia mayores valores a medida que el tamaño del heteroátomo aumenta. En particular analizando el comportamiento de los grupos terminales, el efecto de la inserción de un anión de mayor tamaño en la matriz aluminosa se traduce en un efecto de compresión del HPOM y consecuentemente un refuerzo del enlace terminal, pero resguardando la integridad de la estructura del HPOM libre. El estudio realizado permite concluir que la estructura tipo Anderson se conserva en el sistema reticular formado por la matriz de Al_{13} .

En las figuras 4-10 A y B se presentan los espectros de Microanálisis Raman entre 200 y 1200 cm^{-1} para algunos “compositos” estudiados, comparados con los espectros de Microanálisis Raman de las sales amoniacaes de las Fases Anderson de partida.

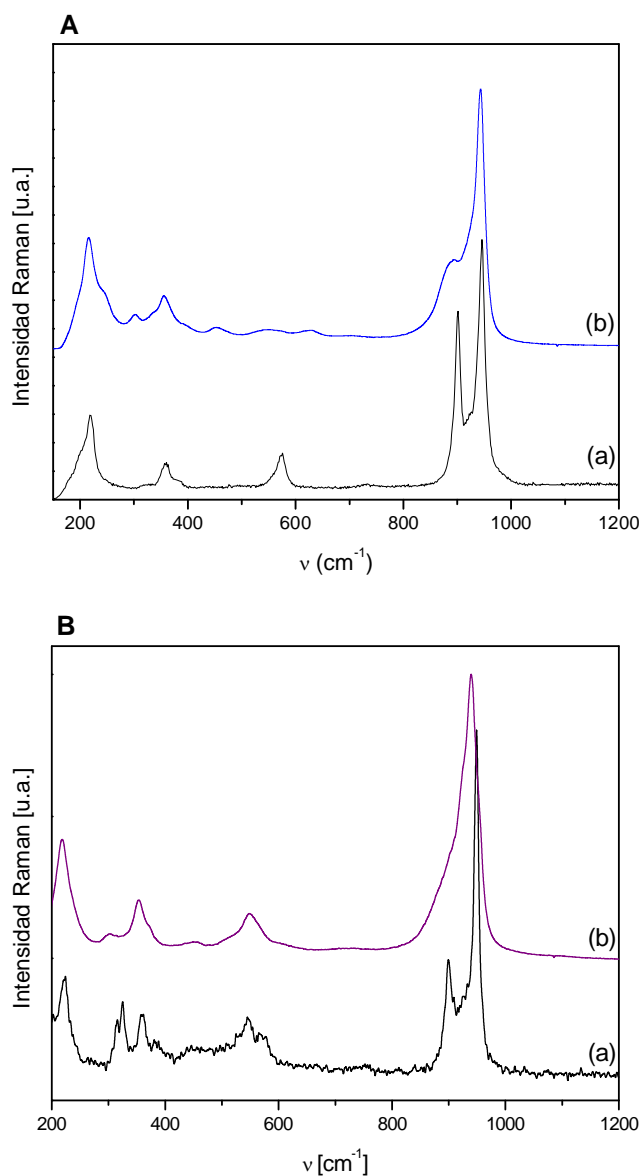


Figura 4-10: Espectros Raman comparativos entre 200 y 1200 cm^{-1} : A) (a) AlMo_6 y (b) $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ y B) (a) CoMo_6 y (b) $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$.

Por otra parte, las fases conteniendo V y W muestran variaciones más importantes, sugiriendo grados de interacción no comparables a los observados en las

fases tipo Anderson así como efectos de red marcadamente determinados por la presencia de un metal en elevado estado de oxidación.

La tabla 4-IV presenta los principales modos vibracionales Raman para las fases compuestas conteniendo vanadio. En ellas es notoria una línea en aproximadamente 990 cm^{-1} que ha sido asignada a un enlace corto V–O. Al respecto cabe recordar que el espectro del V_2O_5 presenta una intensa señal en 994 cm^{-1} . La similitud hace pensar en la deformación del poliedro central de una posible fase tipo Anderson conteniendo vanadio, caracterizada por una disposición octaédrica. Cabe recordar que en el óxido de vanadio libre es posible hacer referencia a un entorno piramidal de base cuadrada para ese metal.

Tabla 4-IV: Principales modos vibracionales Raman en cm^{-1} , entre 1000 y 400 cm^{-1} para los “compositos” conteniendo V(V).

| $\text{Al}_{13}\text{-V}_{10}\text{O}_{28}$ | $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$ | Asignación |
|---|-------------------------------|--|
| 989 f | 986 f | $\nu\text{ V=O}$ |
| 961 h | | |
| | 949 mf | $\nu_{\text{sim}}\text{ Mo-Ot}$ |
| | 897 h | $\nu_{\text{asim}}\text{ Mo-Ot}$ |
| 827 m | 803 m | A partir de esta zona, las vibraciones pueden asignarse a: |
| 592 f | 596 m | |
| | 580 h | |
| 539 h | 539 h | |
| 451 m | | |
| | 362 h | |
| 317 | 310 m | |
| 247 | 221 f | $\nu_{\text{as}}(\text{O-V-O}), \nu\text{ Mo-O}_b, \text{ Libración H}_2\text{O}, \nu\text{ Mo-O}_c, \delta(\text{Mo-O}) + \delta(\text{V-O})$ |

Ref: f: fuerte; mf: muy fuerte; m: media; h: hombro.

Hipotetizando entonces la posibilidad de entornos de geometría diferente, el caso extremo podría darse al considerar una disminución en el número de coordinación a cuatro. En tal caso, en coordinación tetraédrica, el V(V) podría llegar a formar dos unidades VO_4 centrales como se muestra en la figura 4-11. La estructura de la sal sódica $[\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]^{6-}$ resultante, obtenida en solución e inestable al aire, fue determinada por A. Björnberg [1].

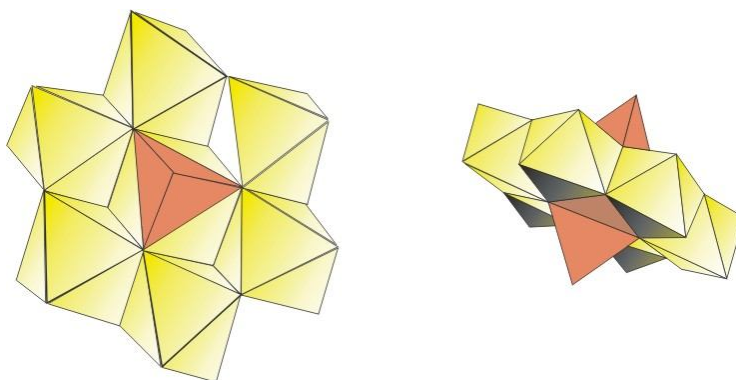


Figura 4-11: Representación de la forma poliédrica del ión $[\text{VMo}_6\text{O}_{24}]^{7-}$.

Los resultados así obtenidos dejan dudas sobre la posibilidad de formación de una fase tipo Anderson conteniendo V. Sin embargo, podría sugerirse que la inserción del vanadio en la matriz del polication sería una forma de estabilización del anión de Björnberg. Asimismo, teniendo en cuenta los datos Raman y aplicando la expresión empírica de Hardcastle $\{\nu (\text{cm}^{-1}) = 21349 \exp (-1.9176 d (\text{\AA}))\}$ [2] es posible estimar una longitud de enlace V–O de 1,61 Å, similar a la que presenta el enlace V–O más corto en poliedros de coordinación 4 o eventualmente pentacoordinados.

Por último, la figura 4-12 A muestra el espectro Raman de la sal sódica de la fase lacunar fosfotúngstica, así como la respectiva fase compuesta por la combinación con el polication Al_{13} . Las diferencias observadas indican que el patrón de conformación de la fase compuesta es marcadamente distinto y que la estructura del anión PW_9O_{34} ha colapsado al interactuar con la matriz aluminosa, descartando toda posibilidad de formación. Contrariamente, en la especie interaccionada con el

metatungstato (figura 4-12 B), este conserva las características de estructura de la especie libre.

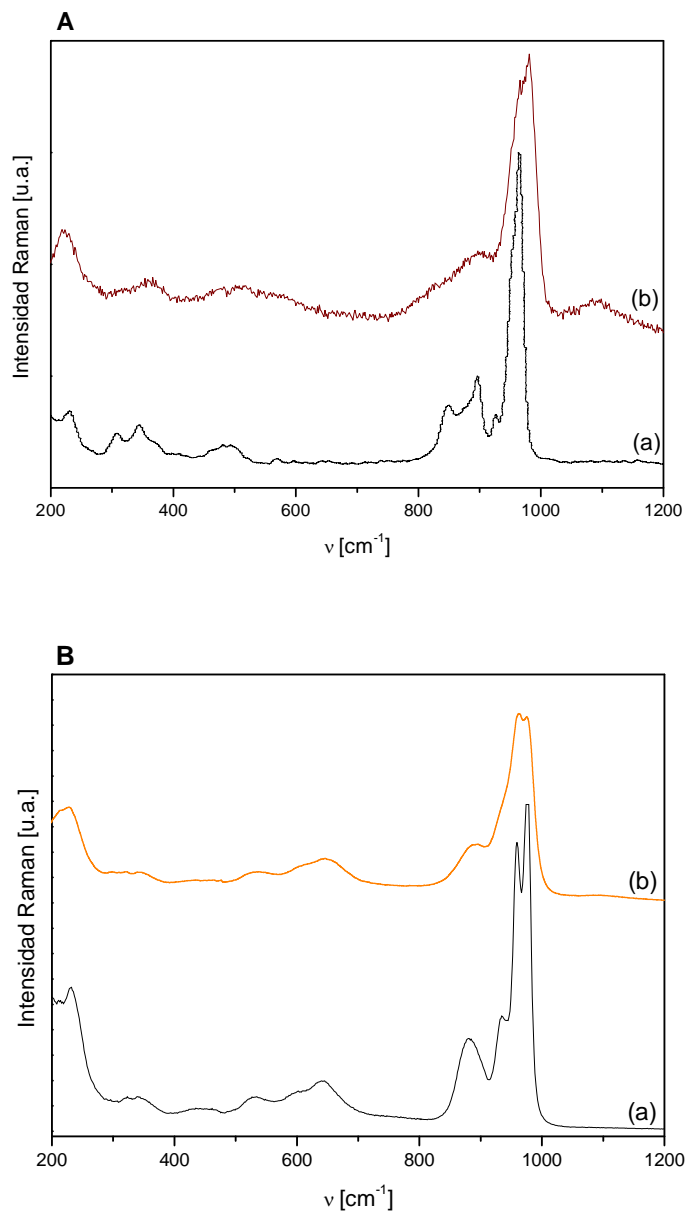


Figura 4-12: Espectros Raman comparativos entre 200 y 1200 cm⁻¹: A) (a) PW₉O₃₄ y (b) Al₁₃-PW₉O₃₄ y B) (a) W₁₂ y (b) Al₁₃-V.

4.4. Análisis mediante espectroscopía DRS

En la figura 4-13 (A y B) se muestran los espectros de DRS de las fases conteniendo heteropolianiones Anderson, registrados entre 200 y 800 nm, utilizando BaSO_4 y $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ como patrones de referencia. Se propone restar las bandas de transferencia de carga de Mo(VI) y Al(III) , para poder observar solamente las bandas debidas a los iones Co(III) y Cr(III) (4-13 B). Debe resaltarse un aspecto interesante respecto al color de la fase conteniendo Co(III) , la que posee la misma tonalidad verde-azulada, pero de menor intensidad, que la fase Anderson de partida. Este hecho en si confirma que la fase contiene Co trivalente y que el mismo se mantiene en su entorno octaédrico original.

En el espectro de reflectancia difusa de la figura 4-13 A, se observan bandas de transferencia de carga $\text{M} \leftarrow \text{O}^-$ centradas alrededor de 300 nm, que se asignan tanto al Al como al Mo octaédricos y que son comunes a todas las especies en estudio independiente del tipo de heteroátomo presente. En la zona del espectro visible, por encima de 350 nm, aparecen las bandas “ $d-d$ ” características de los metales de transición (Co(III) y Cr(III)).

Así en el caso del Co(III) , las bandas a 610 y 416 nm son asignadas a los tránsitos electrónicos $^1\text{T}_{1g} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$ y $^1\text{T}_{2g} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$ respectivamente, típicas del $\text{Co(III)} d^6$ en coordinación octaédrica [3, 4]. Si se compara con las sales amoniacaes de Anderson originales de estos compuestos, las bandas de transición $d-d$ se localizan en la misma posición observándose un ligero ensanchamiento, como se muestra en la figura 4-14. Este hecho confirma que la estructura primaria del heteropolianion de Co(III) se conserva, con un cierto grado de distorsión observado en estudios previos de impregnación del CoMo_6 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3, 5].

En el caso de la fase conteniendo Cr también es interesante destacar el cambio de color observado al interaccionar la solución rosada de la fase de Anderson original con el polición de aluminio, el que se torna verde pálido con bandas en 470 y 602 nm correspondientes a las transiciones $^4\text{T}_{2g} \leftarrow ^4\text{A}_{2g}$ y $^4\text{T}_{1g} \leftarrow ^4\text{A}_{2g}$ típicas de ese catión en entornos oxídicos octaédricos (como en el caso del $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) [4]. Este hecho, similar al

observado en el proceso de impregnación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con soluciones de CrMo_6 , sugiere fenómenos de intercambio y de difusión de cationes Cr(III) del hexamolibdato y Al(III) provenientes del policatión [5, 6]. Asimismo, la literatura reporta información referente al proceso de disolución del aluminio del soporte en contacto con soluciones de iso y heteropolimolibdatos y tungstatos a pH entre 4 y 5, sugiriendo que favorece el intercambio de las especies trivalentes [7, 8]. Ese proceso supone la difusión del Cr(III) en el soporte ocupando sitios en la red de espinela con vacancias (precursor amorfo del corindón). Estos fenómenos que ocurren en la interfase soporte-solución podrían producirse también en el proceso de síntesis del nuevo material, conduciendo a la existencia de poliedros CrO_6 en un entorno de menor simetría local que la observada en la fase de Anderson, sin que esa substitución implique una alteración de la disposición interna de las unidades intervinientes. Obviamente que el desorden en la distribución catiónica implica una pérdida de la cristalinidad por lo que su diagrama de XRD muestra menor resolución. Sin embargo, estudios recientes del $\text{Al}_{13}\text{-CrMo}_6$ por ESR revela que no ocurre intercambio apreciable entre los iones trivalentes en la red cristalina del “composito” [9].

En la figura (4-13 B) se muestran los espectros de reflectancia difusa de los compuestos de Al(III) , Co(III) y Cr(III) , estos dos últimos se han realizado empleando el $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ como referencia interna (en reemplazo del BaSO_4). Así en estos espectros se pueden observar claramente las bandas de transferencia de carga $\text{Co/Cr} \leftarrow \text{O}^-$ (360 y 370 nm respectivamente) y las bandas correspondientes a las transiciones $d-d$ de dichos iones, además de las de transición en el visible (descriptas anteriormente).

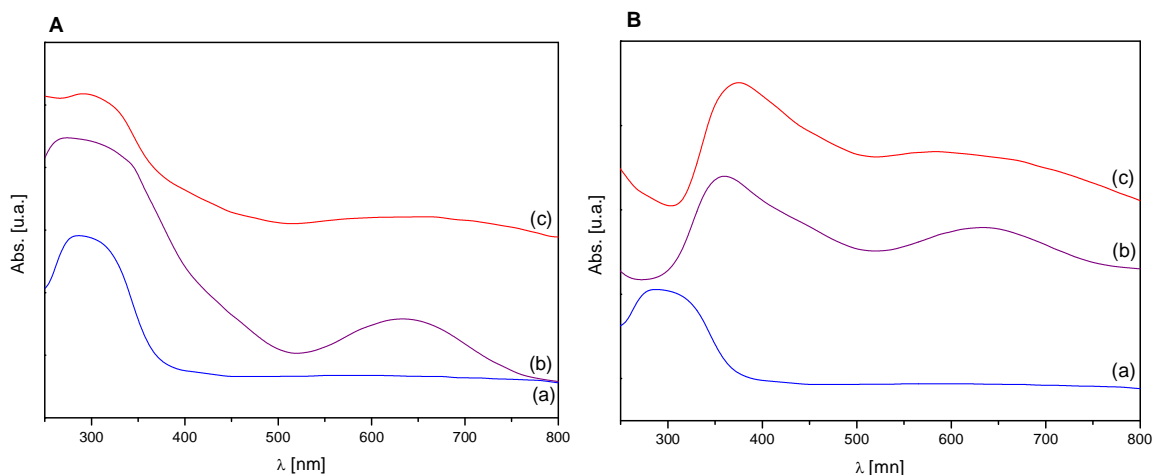


Figura 4-13: Espectros DRS de los “compositos” conteniendo fase Anderson de: (a) Al(III), (b) Co(III) y (c) Cr(III) realizados utilizando los patrones: A) BaSO₄ y B) Al₁₃-AlMo₆ respectivamente.

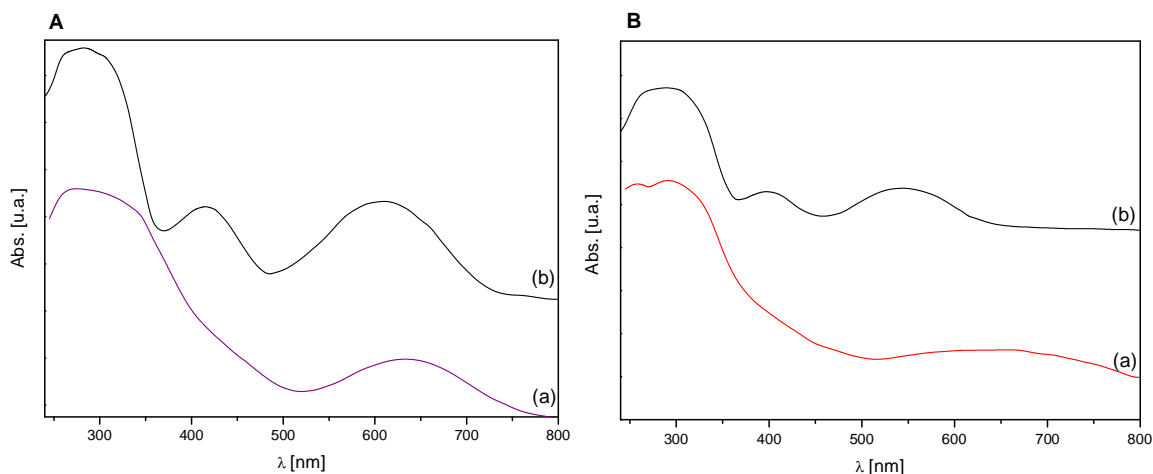


Figura 4-14: Espectros DRS comparativos de los “compositos” conteniendo fase Anderson y la fase Anderson correspondiente utilizada como anión: A) Al(III) y B) Co(III) utilizando BaSO₄ como patrón.

4.5. Análisis mediante espectroscopía ²⁷Al-MAS NMR en sólidos

En las figuras 4-15 a 17 se presentan los espectro de ²⁷Al-MAS NMR de las fases más representativas sintetizadas en el marco de esta tesis Al₁₃-AlMo₆, Al₁₃-CoMo₆, Al₁₃-“VMo₆”, Al₁₃-V₁₀O₂₈, Al₁₃-V₂W₄, Al₁₃-W₁₂ y Al₁₃-PW₉. Además algunos

espectros fueron simulados utilizando un programa de DMfit [10] pudiéndose obtener de esa manera una medida del desplazamiento químico isotópico (δ_{iso}) y los parámetros cuadrupolares (C_Q y η_Q) (los cuales son característicos del entorno local del ^{27}Al).

El espectro correspondiente al “composito” $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$ (figura 4-15 (b)) presenta dos señales de resonancias ubicadas a 63 y 15 ppm, las cuales son asignadas al aluminio tetra y hexacoordinado respectivamente, presentes en la estructura tipo Keggin del Al_{13} . La señal correspondiente al Al(III) tetraédrico es fácil de localizar debido a que se presenta como una línea intensa y aguda. La intensidad relativa de las señales obtenidas mediante simulación se encuentran en buena concordancia con los valores calculados suponiendo que tenemos un “cluster” neutro: 9 % y 91 % son los valores obtenidos mediante la simulación del espectro ^{27}Al - MAS NMR respecto a 7.7 % y 92.3 % calculados teóricamente. La señal correspondiente a 15 ppm se presenta muy ancha debido al solapamiento de seis componentes diferentes los cuales no pueden ser resueltos debido a las condiciones experimentales en las que se desarrollaron las medidas. Además, el entorno es muy similar para los doce átomos de Al, difiriendo solo por pequeños ángulos de desviación. Por otra parte, la señal asignada al Al tetraédrico ubicado en el centro del catión Al_{13} es muy aguda, lo cual concuerda con el entorno de alta simetría que presenta este átomo.

Las dos señales de resonancia mencionadas también se encuentran en el espectro de los otros “compositos” estudiados. Por ejemplo, para el espectro del “composito” $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ (figura 4-15 (a)) presenta pequeños desplazamientos debido al intercambio del heteropolianión. Como se observa en la figura 4-15 (a), las señales de resonancia se encuentran a 61.8 y 16.3 ppm, desplazamientos químicos isotópicos que se encuentran en concordancia con los valores reportados por *Allouche y col.* para el catión Al_{13} rodeado de aniones sulfatos [11], con pequeños desplazamientos debidos a la naturaleza del contraión. Además en esta fase se encuentra un tercer pico a 14.3 ppm, el cual puede ser asignado a átomos de Al hexacoordinados provenientes del heteropolianión Anderson AlMo_6 [12, 13], esta señal es muy aguda debido a que el Al presenta un entorno muy simétrico en este tipo de estructuras. El contenido relativo de Al calculado por simulación del espectro ^{27}Al -MAS NMR agudo del $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ es 13, 79.5 y 7.5 % para las señales de resonancias localizadas a 14.3, 16.3 y 61.8 ppm respectivamente. Esos valores se encuentran en buena concordancia con los valores teóricos obtenidos

considerando un “cluster” neutro: 15, 78.5 y 6.5 % respectivamente calculados suponiendo la fórmula ideal [14].

Para estos dos ejemplos mencionados, las señales de resonancia asignadas al polícatión de Al_{13} son concordantes. La diferencia más significativa la presenta la señal característica de las especies de Al hexacoordinado, la cual es mucho mayor cuando el contraión es AlMo_6 ($C_Q = 8.1$ MHz para el $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$ y $C_Q = 9.4$ MHz para el $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$) sugiriendo que el entorno del Al es menos simétrico en el caso del $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ que en el $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$.

Los cambios en las áreas de las bandas de Al tetraédrico y Al octaédrico (Keggin) dependen de la naturaleza del heteroátomo presente. En general se observa un aumento del área para la banda del Al octaédrico Keggin (12 átomos de Al) en los compuestos bimetálicos, dado el aumento relativo de Al respecto al heteroátomo metálico.

El análisis permite confirmar la presencia del polícatión Al_{13} en todas las especies estudiadas y además sugiere la preservación de la estructura Anderson de los “compositos” preparados con distintos POMs yHPOMs.

Para el caso de las fases compuestas conteniendo vanadio, y en el caso particular del $\text{Al}_{13}\text{-“VMO}_6\text{”}$, la segunda componente es mucho más ancha que en los otros “compositos” estudiados. La misma está centrada alrededor de 0 ppm, dato que se asigna al Al en entorno octaédrico. Debido a las características señaladas, se sugiere que la señal resulta de la superposición de varias señales de resonancias. Consecuentemente la obtención de un espectro teórico no resulta directo ni simple.

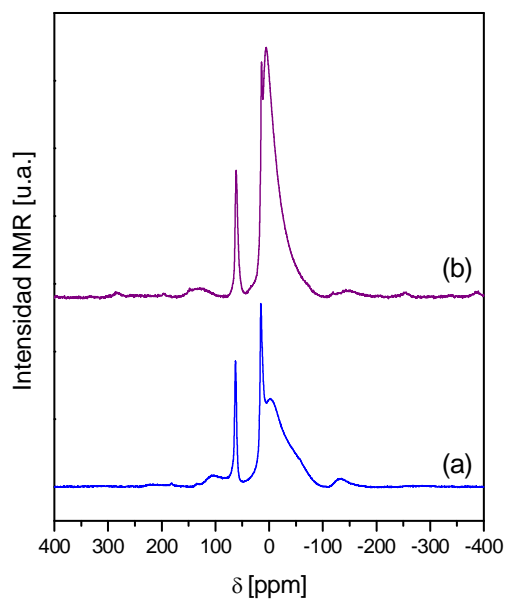


Figura 4-15: Espectros ^{27}Al -MAS NMR comparativo para los principales “compositos” en estudio: (a) $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ y (b) $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$.

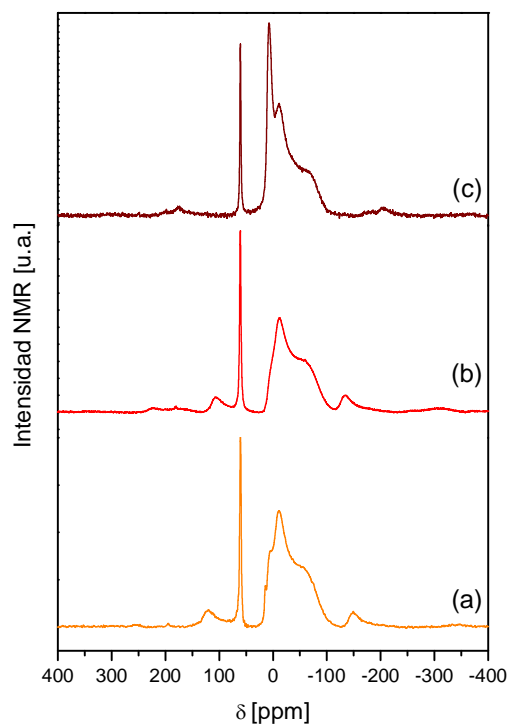


Figura 4-16: Espectros ^{27}Al -MAS NMR comparativo para los “compositos” en estudio conteniendo V(V): (a) $\text{Al}_{13}\text{-“VMo}_6\text{”}$, (b) $\text{Al}_{13}\text{-V}_{10}\text{O}_{28}$ y (c) $\text{Al}_{13}\text{-V}_2\text{W}_4$.

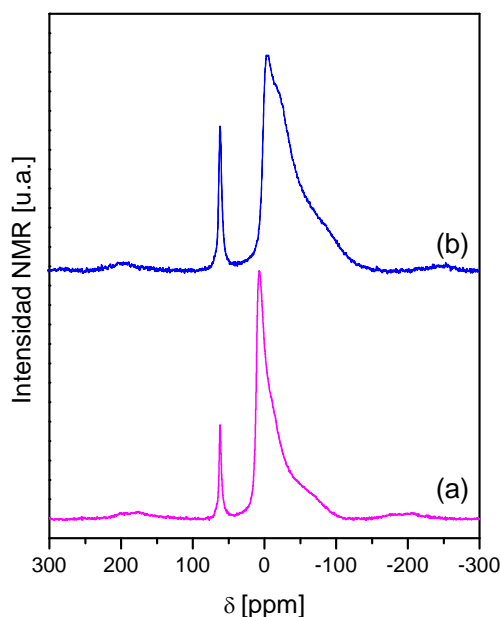


Figura 4-17: Espectros ^{27}Al - MAS NMR comparativo para los “compositos” en estudio conteniendo W: (a) $\text{Al}_{13}\text{-W}_{12}$ y (b) $\text{Al}_{13}\text{-PW}_9$.

Con el objeto de obtener mejor información, se realizó una experiencia adicional de modelado sobre el Al_{13} -“ VMo_6 ” (*a Multi Quantum (MQ) MAS experiment*), el cual se muestra en la figura 4-18. Para la estructura Keggin del Al_{13} se encontró que los átomos de Al octaédricos presentan aproximadamente la misma configuración. La figura muestra también que la contribución correspondiente al Al tetraédrico está dada por una señal aguda ubicada a $\delta_{\text{iso}} = 60.6 \text{ ppm}$ (δ_{iso} : desplazamiento químico isotrópico) [10]. Para obtener un buen modelado de esta parte del espectro deben utilizarse cuatro líneas: dos menores localizadas a #1 (16.8 ppm) y #2 (11.4 ppm), y dos principales localizadas a #3 (11.8 ppm) y #4 (7.5 ppm), respectivamente. La experiencia *MQMAS* no es cuantitativa, por lo tanto las formas y posiciones obtenidas por este método fueron introducidas en el espectro MAS, que representa una medida cuantitativa. Las señales de resonancia menores (#1 y #2) representa menos del 2 % del total de átomos de Al presentes en la muestra. De acuerdo a las señales del desplazamiento químico isotrópico, es posible asociar las mismas al Al octaédrico a entidades básicas de aluminio, posiblemente se asocien a la especie Anderson $[\text{AlMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ [10, 13]. Las otras dos señales de resonancia (#3 y #4) representan el 89.4 % del total de los átomos de Al. A partir del cálculo por modelado utilizando un modelo cuadrupolar típico para

la primera señal de desplazamiento químico isotrópico (C_Q : 9.5 Mhz, η_Q : 0.2) se encuentra que esta debe localizarse a 7.5 ppm (#4), la cual representa el 64.8 % del total de los átomos de Al. La segunda señal de resonancia se encuentra a 11.8 ppm, el cálculo de MQMAS (#3) da la forma típica para el Al en un entorno desordenado. Esta contribución fue modelada mediante el modelo de Czjzek [10] (C_Q : 5 Mhz, η_Q : 0.6) el cual permite aplicar la distribución cuadrupolar para caracterizar el entorno del Al. Considerando solo las tres señales principales localizadas a 60.6 (Al tetr.), 7.5 y 11.8 ppm (Al oct.) se encuentra una relación Al tetr./Al oct. de 9:91, valor que tiene buena concordancia con el teórico para el Al_{13} (8:92). Por lo tanto, en lo que respecta a la cuantificación del aluminio, el desplazamiento químico isotrópico y los parámetros cuadrupolares nos permitieron corroborar la presencia de Al_{13} en la estructura del “composito” Al_{13} -“ VMo_6 ”.

En la figura 4-17 se presentan los espectros ^{27}Al -MAS NMR de los “compositos” conteniendo iso y heteropolianiones de W: Al_{13} - $H_2W_{12}O_{40}$ (Al_{13} - W_{12}) y Al_{13} - PW_9O_{34} (Al_{13} - PW_9). La primera especie preparada a partir del metatungstato de amonio ha sido reportada recientemente como δ - Al_{13} - $H_2W_{12}O_{40}$. Para su preparación se han usado diferentes métodos de síntesis [15]. La otra fase fue preparada por primera vez en el marco de este trabajo de tesis, utilizando como heteropolianión de partida una especie fosfotúngstica lacunar: $Na_8H[PW_9O_{34}]$ [16].

Como se mencionó anteriormente, los espectros de estas fases presentan dos contribuciones. Una de las cuales es aguda localizada a δ_{iso} 61.9 ppm para el “composito” Al_{13} - PW_9 (7.3 %) y δ_{iso} 61.7 ppm para el “composito” Al_{13} - W_{12} (6 % del total de los átomos de Al), ambos correspondientes a desplazamientos químicos isotrópicos del Al tetracoordinado. La segunda señal de resonancia está constituida por el solapamiento de dos componentes. Mediante el cálculo MQMAS por el modelo de Czjzek se encontró que para el Al_{13} - PW_9 la señal correspondiente al Al octaédrico se encuentra a δ_{iso} : 11.6 ppm (C_Q : 5.5 Mhz, η_Q : 0.6). El segundo modelado elaborado mediante el modelo cuadrupolar condujo a valores de δ_{iso} : 8.9 ppm (C_Q : 9.7 Mhz, η_Q : 0). La relación Al tetr./ Al oct. es de 6/94, en concordancia con la estructura ϵ - Al_{13} . Para el Al_{13} - W_{12} , la primer señal de resonancia para el Al octaédrico caracterizada por el método de Czjzek se encontró a δ_{iso} : 10.8 ppm (C_Q : 4.1 Mhz, η_Q : 0.6) y la segunda

señal según el modelo cuadrupolar a δ_{iso} : 6.3 ppm (C_Q : 9.2 Mhz, η_Q : 0). Nuevamente la relación Al tetr./Al oct. fue de 7/93, en buena concordancia con la relación correspondiente a la estructura $\varepsilon\text{-Al}_{13}$. Finalmente las señales calculadas para los δ_{iso} y los parámetros cuadrupolares concuerdan con los esperados para la estructura propuesta, aunque presentan un desorden local debido a la presencia de contraiones que conforman la estructura. Estos parámetros difieren de los correspondientes al isómero $\delta\text{-Al}_{13}\text{-H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, cuyos valores de desplazamiento son: δ_{iso} 64.7 ppm para el Al tetraédrico central y cerca de 0 ppm para el Al octaédrico en la estructura $\delta\text{-Al}_{13}$ [15].

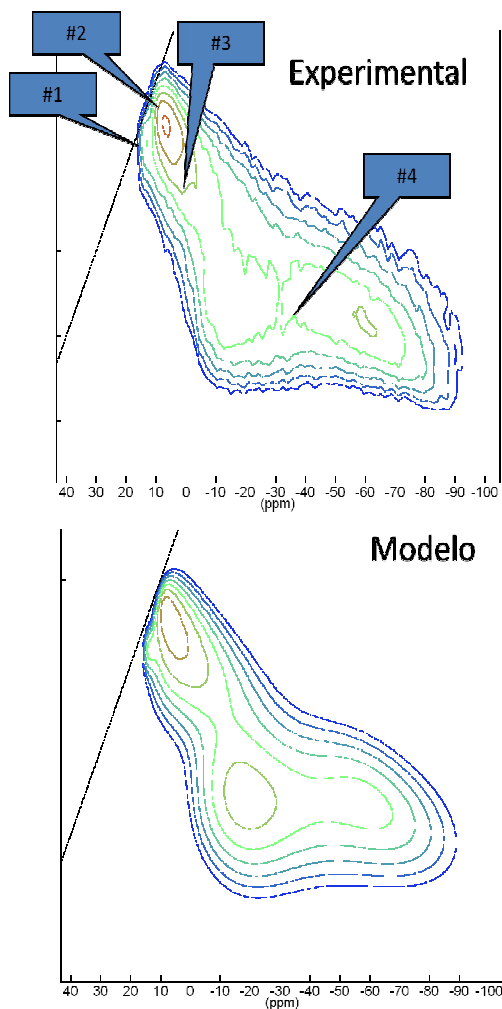


Figura 4-18: Modelado mediante *Multi Quantum (MQ) MAS* para $\text{Al}_{13}\text{-“VMo}_6\text{”}$. Las referencia #1, #2, #3 y #4 se identifican en el texto.

Los resultados obtenidos para la fase $\text{Al}_{13}\text{-W}_{12}$, difieren respecto a la otra fase de W ($\text{Al}_{13}\text{-PW}_9\text{O}_{34}$), sugiriendo que en la red del $\text{Al}_{13}\text{-W}_{12}$ el POM preserva su estructura.

Puede concluirse que la espectroscopía NMR MAS resulta una herramienta muy útil para confirmar la presencia del polianión Keggin Al_{13} en todas las especies estudiadas y para estudiar la preservación de la estructura del polianión en la formación de los “compositos”.

4.6. Estudio de la Estabilidad Térmica

4.6.a. En atmósfera oxidante o inerte: DTA-TGA

En la figura 4-19 se presenta el diagrama comparativo DTA para las fases $\text{Al}_{13}\text{-Al/Co/CrMo}_6$ estudiadas. Asimismo, el comportamiento térmico es comparable al encontrado para los polianiones precursores. Los diagramas DTA muestran dos señales endotérmicas en la zona de baja temperatura (50 – 200 °C) acompañadas de una pérdida de peso, correspondientes a procesos de deshidratación, en tanto que a temperaturas mayores de 400 °C colapsa la estructura y se aprecian señales exotérmicas débiles, atribuidas a la formación de fases oxídicas. A partir de 900 °C, comienza una fuerte pérdida de peso.

En la figura 4-20 se presentan las curvas TGA (en aire) de las fases estudiadas. Para aquellos “compositos” preparados con polianiones Anderson se encontraron resultados similares a los reportados por *Ho Son y col.* para la fase $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ [14].

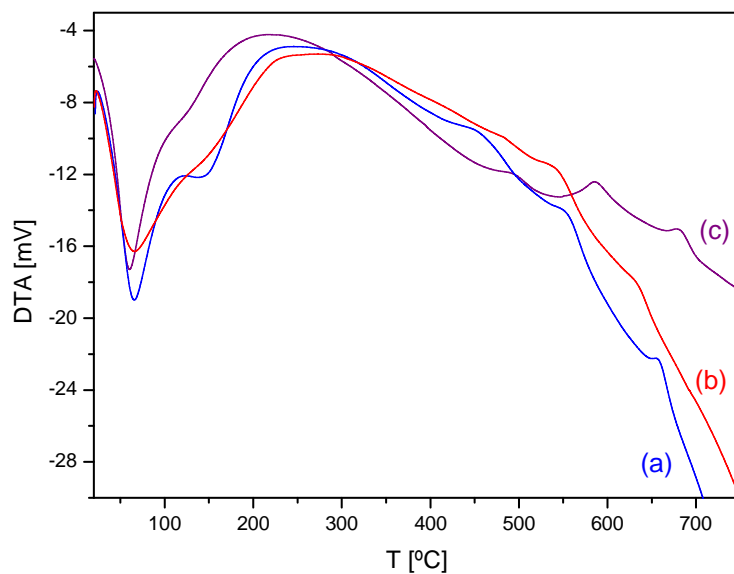


Figura 4-19: Diagrama DTA para la fase $\text{Al}_{13}\text{-XMo}_6$, con X= (a) Al, (b) Co y (c) Cr.

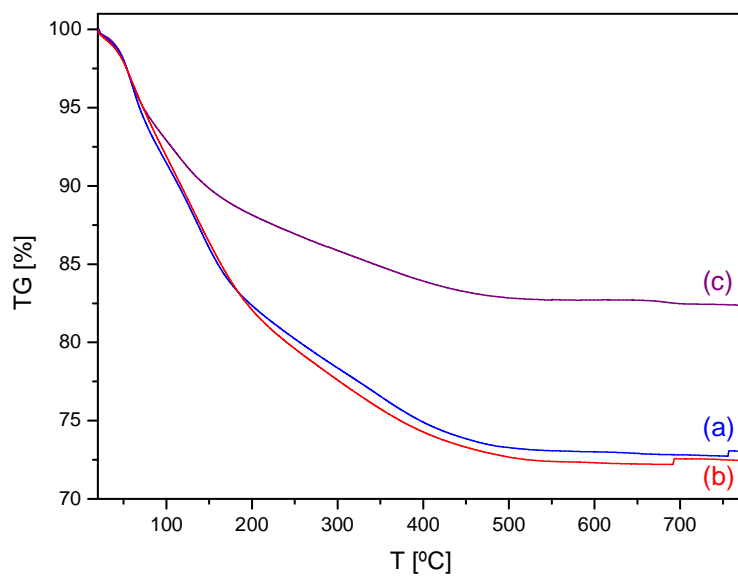


Figura 4-20: Diagramas TGA para la fase $\text{Al}_{13}\text{-XMo}_6$, con X= (a) Al, (b) Co y (c) Cr.

En general, los diagramas de TG de todas especies muestran tres etapas de pérdidas de peso:

- En la primera etapa de calentamiento, hasta 200 °C, la pérdida de peso del 20 % corresponde a las ~29.5 moléculas de H₂O de cristalización.

- A partir de 200 °C hasta 600 °C, se produce pérdida de peso por la pérdida de H₂O intramolecular (del orden del 15%), a través de los grupos OH provenientes del Al₁₃ y del XMo₆; a partir de 400 °C, colapsa la estructura y simultáneamente entre se produce la formación de fases oxídicas. El diagrama DTA (figura 4-19) presenta señales exotérmicas débiles debido a la formación de nuevas fases.

- Entre 600 y 1000 °C se observan pérdidas de peso de alrededor del 40 % por eliminación de MoO₃.

El estudio se complementó con el tratamiento de los sólidos en horno eléctrico a las diferentes etapas, utilizando técnicas de XRD *in situ*, DRS, FT-IR y Raman para la caracterización de los productos del calentamiento a cada temperatura.

Los diagramas de XRD *in situ* para Al₁₃-AlMo₆ (figura 4-21) muestran el diagrama de la fase deshidratada a 400 °C, donde comienza el colapso de la estructura. A 750 °C se observa la formación de molibdato de aluminio, Al₂(MoO₄)₃ (PDFWIN 85-2286) y a 800 °C la formación de α-Al₂O₃ (PDFWIN 75-0788). La pérdida de peso progresiva observada por TGA alrededor de 800 °C se debe a la descomposición del molibdato (formación y eliminación de MoO₃).

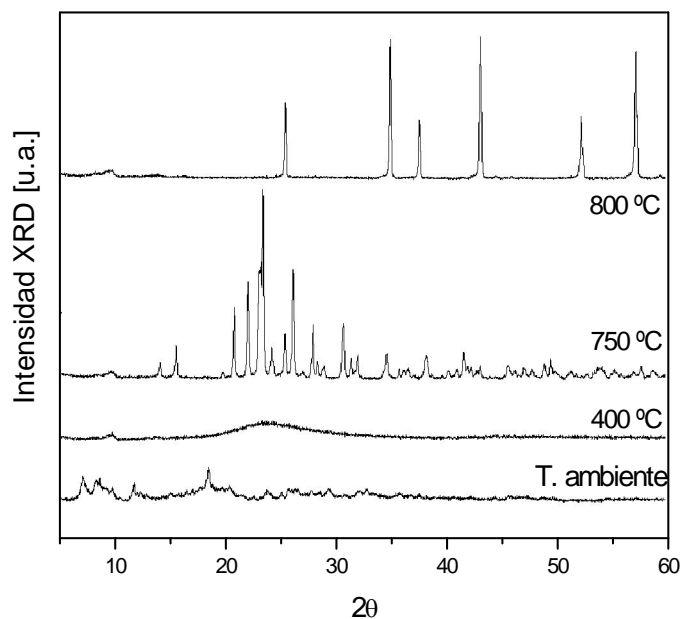


Figura 4-21: XRD *in situ* hasta 800 °C para la fase $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$.

Analizando los espectros Raman de las fases antes y después del tratamiento térmico a 200 °C, el mayor cambio se presenta en el modo de estiramiento simétrico del enlace Mo-O_{2t} , el cual presenta los siguientes desplazamientos en la frecuencia de vibración:

- 944 a 961 cm^{-1} para el $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$.
- 940 a 957 cm^{-1} para el $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$.
- 946 a 959 cm^{-1} para el $\text{Al}_{13}\text{-CrMo}_6$.

En la figura 4-22 se muestra el correspondiente espectro para la fase de Co.

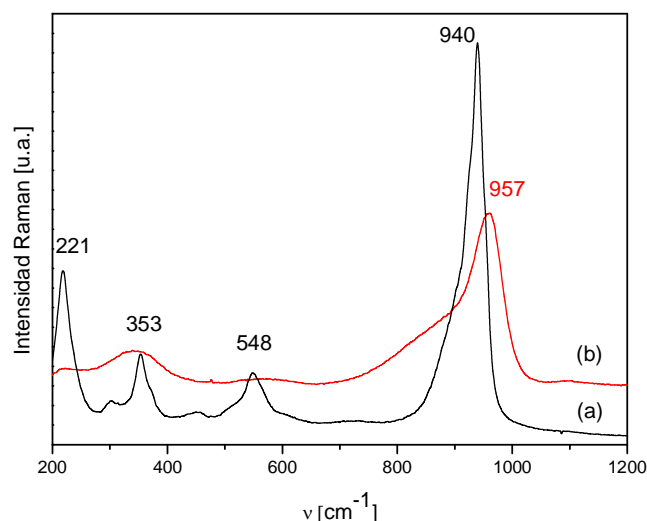


Figura 4-22: Espectro Micro-Raman correspondiente a la fase $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$ (a) a T. ambiente (b) tratada térmicamente en atmósfera de aire a 200°C.

Estas variaciones son atribuidas a la ruptura de los enlaces puente de hidrógeno y el subsecuente refuerzo de los enlaces Mo-O_{2t} .

Un comportamiento similar se observa en la especie de Cr(III), en este el molibdato trivalente es aún observado entre 800 y 950 °C.

Por el contrario, la especie de Co es más estable térmicamente, lo cual se atribuye a la presencia del Co(II). En el rango de temperaturas entre 600 y 750 °C el “composito” de Co es amorfo a los XRD, la reducción de Co(III) a Co(II) induce la formación de CoMoO_4 (no observada como fase cristalina) que oculta la formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, la cual es observada para las especies de Cr y Al. El sistema que contiene Co, con un posterior calentamiento, se transforma progresivamente en CoAl_2O_4 (espinela). El espectro de DRS de la muestra calentada a 800 °C revela un triplete a 547 (débil), 583 y 634 nm característico de Co(II) tetraédrico (${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ transición $d-d$) y una banda $\text{Mo} \leftarrow \text{O}^-$ TC a 224 nm de Mo en entorno tetraédrico [4, 17].

Entre los espectros Raman de las fases conteniendo Al, Co y Cr tratados a 800 °C, los dos primeros presentan las líneas del $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (1006 cm^{-1}). El espectro del “composito” de Co exhibe esas líneas pero también otras más intensas a 941, 952, 819

cm^{-1} correspondientes a la fase cristalina CoMoO_4 [18] como se observa en la figura 4-23.

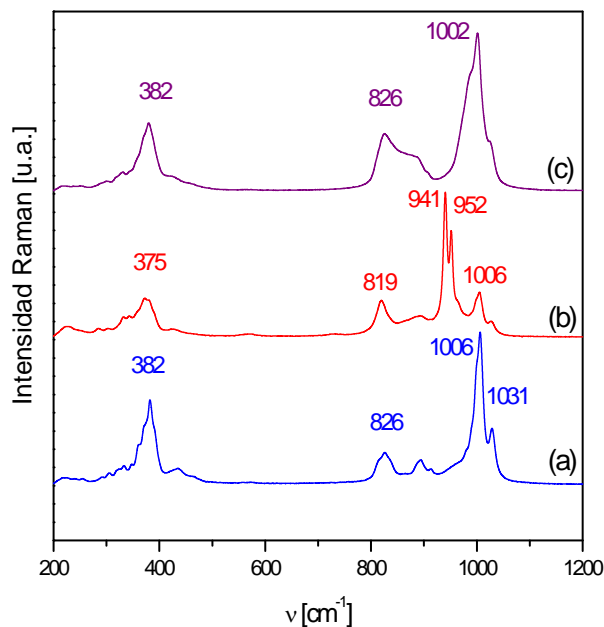
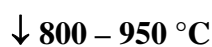
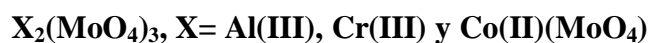
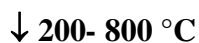
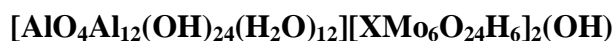
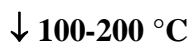
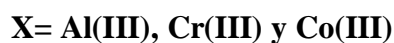


Figura4-23: Espectro de Microanálisis Raman de las fases $\text{Al}_{13}\text{-XMo}_6$, con X= (a) Al, (b) Co y (c) Cr, tratadas en atmósfera de aire hasta 800°C .

Los resultados obtenidos nos permiten proponer el siguiente esquema general de descomposición:



Los resultados indican que la estabilidad térmica de las especies depende de las propiedades redox del heteroátomo presente. El proceso térmico a 1000 °C finaliza con la formación de óxidos del tipo Al_2O_3 , Cr_2O_3 y ternarios como CoAl_2O_4 en el caso del Co.

En relación a las fases conteniendo V(V), las mismas han sido estudiadas independientemente de aquellas estructuras con heteroátomos X(III) si bien los diagramas TG-DTA son similares a los encontrados para las anteriores.

En la figura 4-24 se muestran los diagramas XRD *in situ*, del “composito” $\text{Al}_{13}\text{-V}_{10}\text{O}_{28}$. A 400 °C, se observa un sistema amorfo. A 600 °C comienza la aparición de sistemas cristalinos, finalmente a partir de 800 °C se obtuvo un diagrama XRD cristalino correspondiente a la formación de la fase AlVO_4 .

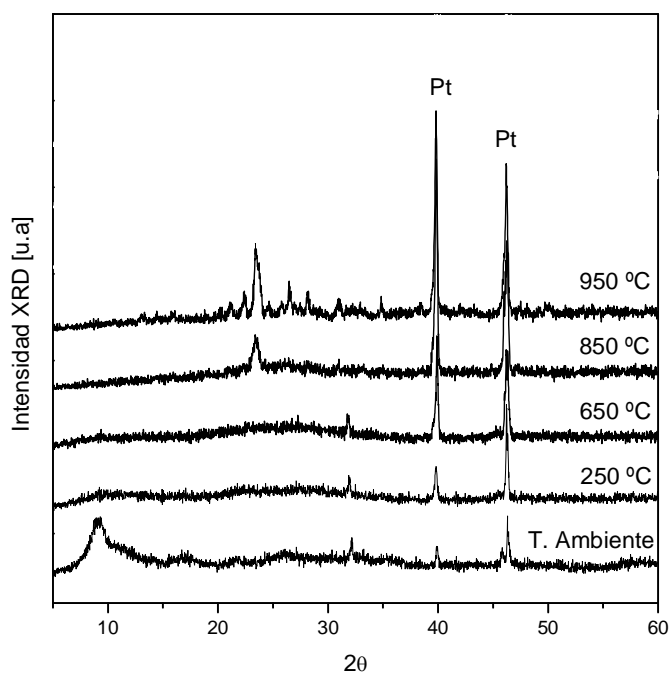


Figura 4-24: Diagramas XRD *in situ* en atmósfera de aire entre temperatura ambiente y 950 °C, para la fase $\text{Al}_{13}\text{-V}_{10}\text{O}_{28}$. Ref: Pt, líneas correspondientes al portamuestra.

El tratamiento térmico en atmósfera oxidante del “composito” conteniendo V(V) y Mo(VI) arrojó similares resultados al anterior, si bien a partir de 400 °C se observó la presencia de MoO_3 , el que se liberó a partir de 500 °C como lo demuestra el pico endotérmico DTA a 600 °C observado en la figura 4-25. La pérdida de peso observada por el análisis TG, confirma este resultado, tal como se muestra en la figura 4-25.

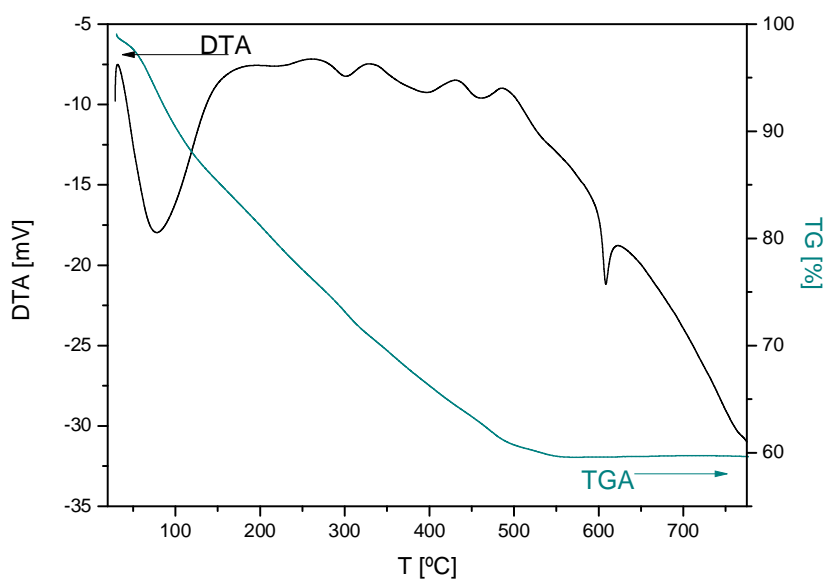


Figura 4-25: Diagrama TG-DTA obtenido para la fase hipotética $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$ entre T. ambiente y 800 °C.

4.6.b. En Atmósfera reductora: TPR (Reducción Térmica Programada)

En la figura 4-26 se observan los diagramas TPR para algunas de las fases estudiadas. En general presentan una única señal entre 500 y 700 °C, atribuida a la reducción del $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo}^0$. La posición del pico depende del heteroátomo presente, de manera que en las especies conteniendo Co y Cr la temperatura de reducción del Mo disminuye, especialmente para el compuesto de Cr(III).

Este comportamiento coincide con el observado en el estudio por TPR para las fases de Anderson puras, presentado en el Capítulo 3.

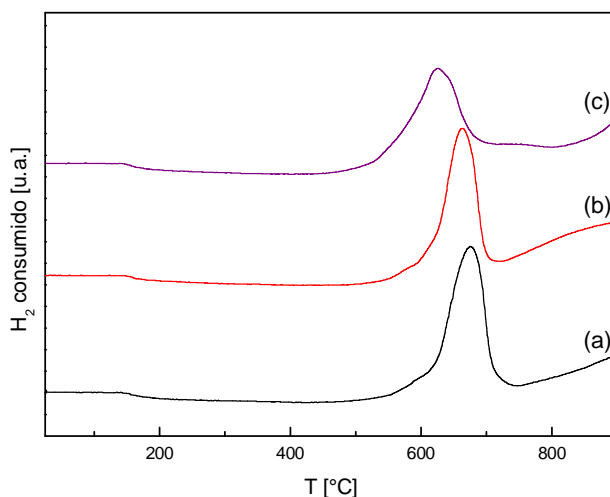


Figura 4-26: Diagramas TPR hasta 900 °C para los principales “compositos” en estudio: (a) $Al_{13}-AlMo_6$, (b) $Al_{13}-CoMo_6$ y (c) $Al_{13}-CrMo_6$.

En lo que respecta al comportamiento de los “compositos” conteniendo V(V), se estudió la estabilidad térmica en atmósfera reductora de aquel preparado con el heteropolianión tipo Anderson $Al_{13}-“V”Mo_6$. Dadas las características particulares de su estructura, pareció interesante analizarlo en forma aislada del resto de las fases estudiadas. El análisis de TPR de esta fase, se complementó por el análisis de las especies intermediarias correspondientes a los picos de reducción, mediante XRD *in situ* y Espectroscopía Paramagnética Electrónica, ESR, siendo esta técnica especialmente indicada para la caracterización núcleos paramagnéticos como el V(IV). Ambos análisis fueron efectuados en los laboratorios del “Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati” de la Universidad de Roma, Italia. En la figura 4-27 se muestra el diagrama de TPR hasta 900 °C donde se observa que la temperatura de reducción del Mo disminuye aún más que para las especies de Co y Cr.

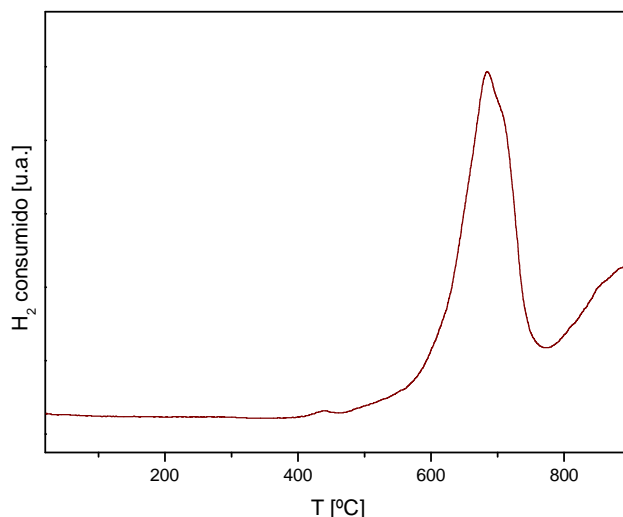


Figura 4-27: Diagrama TPR para $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$ hasta 900°C .

En la figura 4-28 se observa el diagrama de XRD *in situ* registrado en atmósfera reductora (condiciones de TPR). Hasta 400°C la muestra es amorfa, a 600°C aparecen dos líneas características del MoO_2 observada en los diagramas de XRD. Sin embargo, la existencia de distintos tipos de especies V(IV) (aisladas y como “clusters”) y de Mo(V) son claramente detectados por ESR, mostrado en la figura 4-29. A partir de 750°C y hasta 950°C , por XRD se observa la formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)$ como producto parcial de la reducción, aunque con menor intensidad. A 950°C también se detectan líneas débiles correspondientes a V_2O_3 . En tanto que aún es posible detectar la presencia de V(IV) no asignada a una especie cristalina de vanadio. Si se somete la muestra a tratamiento en atmósfera reductora a 950°C por 4 hs. se observa la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, V_2O_3 y Mo^0 .

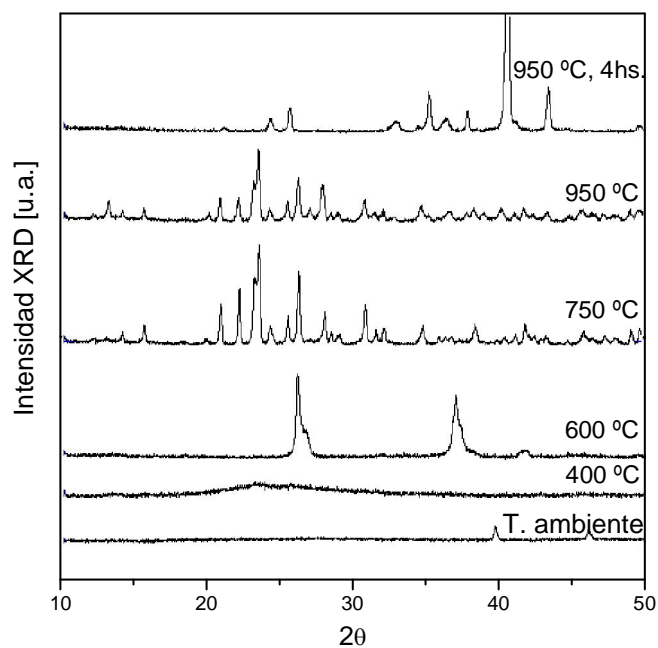


Figura 4-28: Diagramas XRD *in situ* registrados en atmósfera reductora (condiciones de TPR hasta 950°C) para la fase de fórmula hipotética $\text{Al}_{13}\text{-"VMo}_6\text{"}$.

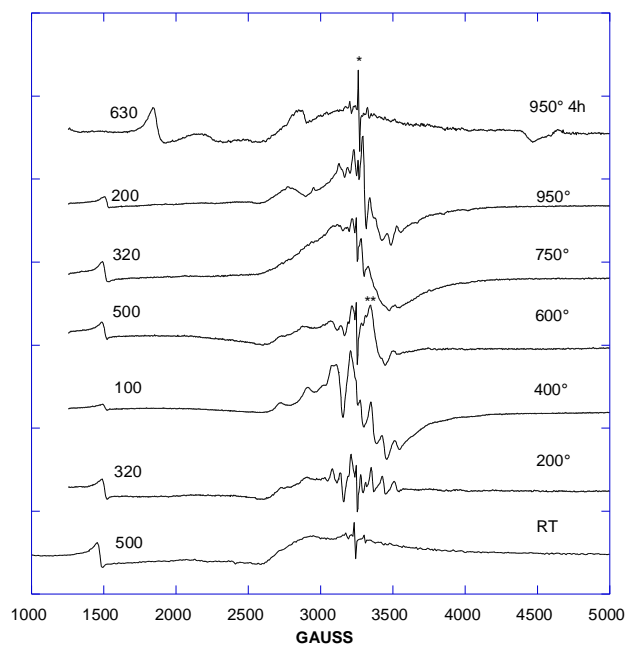


Figura 4-29: Espectros ESR de los intermediarios de TPR a distintas temperaturas para la fase $\text{Al}_{13}\text{-"VMo}_6\text{"}$.

Los resultados más importantes encontrados por la técnica paramagnética, indican que:

- A temperatura ambiente se observa una señal perteneciente a Fe(III) (1500 G) debida a impurezas.
- En muestras tratadas entre 200 y 700 °C se observan líneas correspondientes tanto a V(IV) como iones aislados (estructura hiperfina de iones V(IV), $I=7/2$) y V(IV) como clusters ($\Delta H \approx 300 - 350$ G, $g=1.96$).
- Dado que los valores de g son comparables, la estructura hiperfina se encuentra solapada con la banda ancha.
- *Diagrama hiperfino*: Se encontró en muestras tratadas hasta 600 °C. Por ej. a 400 °C este diagrama se compone de una señal axial con: $g_{\parallel}=1.94$, $g_{\perp}=1.97$ y $A_{\parallel}=184$ G, $A_{\perp}=67$ G.
- En muestras tratadas a 750 y 950 °C se encontró un diagrama hiperfino diferente.
- La línea ancha debida al cluster de iones de V(IV) está presente con diferente intensidad en muestras tratadas a: 400, 750, 850 y 950 °C.
- Finalmente en la muestra tratada hasta 600 °C, además de la débil señal de los iones V(IV) aislados, se observa una señal axial con $g_{\parallel}=1.88$ y $g_{\perp}=1.94$ (indicada con doble asterisco en la figura 4-29) la que se asigna a iones de Mo(V) .

Evaluación cuantitativa de iones V(IV) detectados por ESR

A partir de la integración de espectros se realizó una evaluación de la concentración de V(IV) y de su fracción presente como iones aislados a partir de la intensidad relativa de los compuestos seleccionados de estructura hiperfina de la primera derivada del espectro.

Tabla V: Valores porcentuales de V(IV) obtenido por ESR a distintas temperaturas de tratamiento de TPR.

| Temperatura de tratamiento en TPR (°C) | V(IV) detectado por ESR (m %) | Fracción detectada como iones aislados |
|---|----------------------------------|---|
| Sin tratamiento | - | - |
| 200 | 0.2 | 100 |
| 400 | 2.6 | 65 |
| 600 | 0.1 | 100 |
| 750 | 0.7 | 10 |
| 950 (1 min) | 0.5 | 30 |
| 950 (4 hs.) | - | - |

4.7. Conclusiones parciales

Se han sintetizado nuevos materiales “compositos inorgánicos” de interés en el área de la catálisis mediante una modificación del método propuesto por *Ho Son y col.* en la obtención de la especie cristalina:



a partir de isopolioxocompuestos (Al_{13} y HMA).

La modificación introducida en el presente trabajo, consistió en la combinación del polication Al_{13} y heteropolianiones tipo Anderson (AlMo_6 , CrMo_6 , CoMo_6). Se ensayó también la combinación del polication con otros iso y heteropolimolibdatos y tungstatos: $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, VMo_6 , W_{12} y PW_9 , proporcionando nuevas estrategias preparativas, de mayor simplicidad respecto a la reportada en literatura.

Las fases obtenidas se caracterizaron mediante técnicas de análisis como: XRD, Microscopía Electrónica (SEM-EDS), Espectroscópicas (FT-IR, Raman, DRS, ^{27}Al -

MAS NMR), y térmicas (TPR, TG-DTA) complementadas con XRD *in situ* y eventualmente EPR.

Para el caso de la hipotética formación de una fase $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$, los resultados espectroscópicos por microanálisis-Raman y ^{27}Al -MAS NMR permitieron verificar que el V(V) se encuentra en un entorno distorsionado, donde la distancia del enlace V–O resultó menor que para la geometría octaédrica. Este resultado sugirió un entorno tetraédrico o bien piramidal cuadrado. Sin embargo esta unidad forma parte de una estructura condensada en la que participan grupos MoO_6 y los provenientes del policación (simetría del aluminio tetra y octaédrica).

La estabilidad térmica de las especies $\text{Al}_{13}\text{-X(III)Mo}_6$, tanto en atmósfera oxidante como reductora, depende de las propiedades redox del heteroátomo presente, habiendo detectado como productos finales óxidos binarios y ternarios como Al_2O_3 , Cr_2O_3 y CoAl_2O_4 en el caso del Co.

En relación al análisis en atmósfera reductora de la fase de fórmula hipotética $\text{Al}_{13}\text{-“VMo}_6\text{”}$ (complementado con datos de XRD *in situ* y EPR), se confirmó que el V(V) forma parte de una estructura condensada en la que participan grupos MoO_6 y los provenientes del policación, en forma similar a lo observado en ambiente oxidante. En el rango 400 - 600 °C se detectó por EPR la existencia de especies V(IV) (aisladas y como “clusters”) y de Mo(V), resultando catalíticamente interesante en lo que se refiere a la presencia de pares redox Mo(VI)/Mo(V) y V(V)/V(IV).

REFERENCIAS: Capítulo 4

- [1] A. Björnberg, *Acta Cryst. B*, **35** (1979) 1995.
- [2] F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **9** (1991) 5031.
- [3] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A*, **197** (2000) 79.
- [4] A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd ed., Elsevier, Amsterdam (1984).
- [5] C. I. Cabello, I. L. Botto, F. Cabrerizo, M. G. González, H. J. Thomas, *Ads. Sci. & Tech.*, **18** (7) (2000) 591.
- [6] I. L. Botto, C. I. Cabello, H. J. Thomas, D. Cordischi, P. Porta, *Mater. Chem. Phys.*, **62** (2000) 254.
- [7] X. Carrier, J. B. D'Espinoise de la Cailerie, J. F. Lambert, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 3377.
- [8] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, E. Payen *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94** (1998) 937.].
- [9] C. I. Cabello, I. L. Botto, J. Filaci, P. Porta, G. Minelli, M. Occhiuzzi, *J. of Porous Mat.* In press
- [10] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvet, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, **40** (2002) 70.
- [11] L. Allouche, C. Huguenard, F. Taulelle, *J. Phys. Chem. Sol.*, **62** (2001) 1525.
- [12] X. Carrier, J-F. Lambert, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 10137.
- [13] X. Carrier, J-F. Lambert, M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130** (2000) 1049.
- [14] J. Ho Son, H. Choi, Y. Uk Kwon, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 7432.
- [15] J. Ho Son and Y.-Uk Kwon, O. Hee Han, *Inorg. Chem.*, **42** (2003) 4153-4159.
- [16] C. I. Cabello, M. G. Egusquiza, I. L. Botto, G. Minelli, *Mat. Chem. and Physics*, **87** (2004) 264.
- [17] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.*, **119** (1989) 400.
- [18] S. Sheik Saleem, G. Aruldas, *Polyhedron*, **1** (4) (1982) 331.

Capítulo 5:

CARACTERIZACIÓN DE FASES OXÍDICAS CONDENSADAS: EMPLEO DE ARCILLAS NATURALES

En éste Capítulo se reporta la preparación de sistemas complejos basados en el empleo de arcillas naturales. Los mismos consisten básicamente en la intercalación de silicatos laminares 2:1 expandibles con oligómeros o polioxocaciones y la posterior conversión térmica del sistema evolucionando hacia especies estables y con superficie específica elevada. Los polioxocaciones se transforman en óxidos metálicos nanoscópicos, pilares del sistema con potencialidad en diferentes Ciencias. El agente pilareante más utilizado es el polication de estructura Keggin $[\text{AlO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ (Al_{13}). En el presente Capítulo se reporta la síntesis y caracterización del polication Al_{13} puro y substituido con Rh(III): $\text{Al}_{13-x}\text{M}_x$, ($\text{M}/\text{Al}= 0.1$). Asimismo se hace referencia comparativamente a la síntesis de sistemas pilareados con el método convencional y a la optimización del mismo mediante el uso de técnicas accesorias de microondas y ultrasonido.

El oligómero se obtuvo mediante el método clásico de hidrólisis controlada del $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa, en la proporción estequiométrica elegida en base a estudios previos y controlando el pH. Posteriormente se realizó el proceso de pilareado de bentonita según el procedimiento convencional [1]. La caracterización se realizó mediante XRD, Microscopía Electrónica SEM-EDS, análisis de superficie BET y Espectroscopía vibracional (FT-IR y Microanálisis Raman). Con el objeto de explorar la interacción del metal de transición en la matriz PILC, se realizaron experiencias a distintas atmósferas y temperatura. La técnica de Reducción Térmica Programada (TPR) puede brindar evidencia del grado de interacción del metal en la matriz del alúmino-silicato.

5.1. Caracterización de la Arcilla

5.1.a. Estructura

La arcilla seleccionada es un alúmino-silicato de tipo “montmorillonita”, de estructura laminar 2:1. En la figura 5-1, se presenta la unidad estructural compuesta por dos capas de tetraedros $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ (color azul) unidas a otra capa formada por iones (Al,O,OH) en coordinación octaédrica (color celeste) en la que parte del Al(III) está substituido por iones Mg , Fe , etc. (color amarillo). En la figura también se incluye la estructura del catión pilareante Al_{13} .

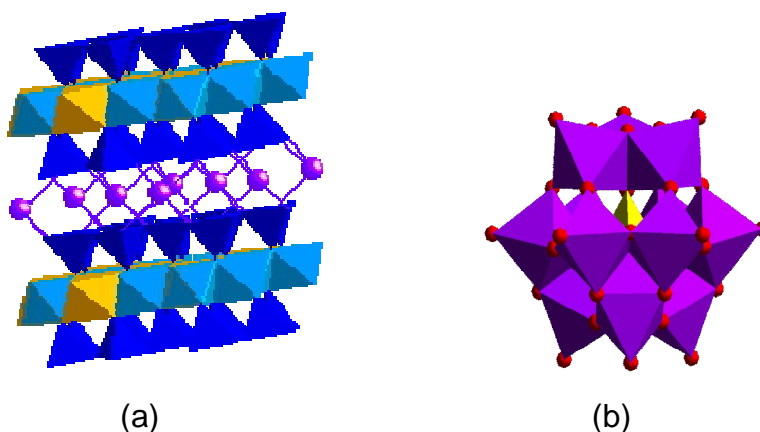


Figura 5-1: Representación estructural de (a) bentonita tipo “montmorillonita”, (b) policación pilareante Al_{13} tipo Keggin.

Las unidades estructurales 2:1 están unidas a través de iones voluminosos ó poco polarizantes (alcalinos ó alcalinos térreos, como Ca , Mg , Na y K , esferas de color violeta). En el tratamiento químico de intercalación del policación Al_{13} de estructura tipo Keggin, ésta especie se ubica entre los planos basales del alúmino-silicato por una reacción de intercambio de los cationes inter-laminares Ca y/o Na . Posteriormente y luego de un tratamiento térmico, el polioxocatión Al_{13} se convierte en una especie oxídica nanoscópica que expande la distancia entre los planos del alúmino-silicato. Este proceso comúnmente denominado “pilareado” [1] se observa por el desplazamiento de

la señal XRD más intensa de la bentonita hacia menores ángulos ó mayores distancias inter-planares d (Å).

5.1.b. Caracterización mediante XRD

El material utilizado se corresponde con el patrón PDF 291498 (tabla 5-I). En la figura 5-2 se presenta el difractograma correspondiente a esta especie, donde se ve que la señal de mayor intensidad se observa a un ángulo 2θ de 6.7° . El pico observado a 2θ de $\sim 27^\circ$ se debe a la presencia de trazas de cuarzo muy cristalino, fase que es eliminada durante el proceso de purificación por la técnica de sedimentación de Stokes. Mediante este proceso se logra la separación de las partículas de diámetro menor a $2\ \mu\text{m}$, las que corresponden a la fracción arcilla buscada.

El espaciado interlaminar en la montmorillonita sin tratar, puede contraerse ó expandirse de acuerdo al grado de hidratación, por lo que un tratamiento térmico conduce a una disminución en las distancias interlaminares.

Tabla 5-I: Patrón de Difracción.

| | 2θ | d (Å) |
|--|-----------------------------|---------------------------|
| ASTM PDF 291498 | 6.96 | 12.69 |
| Montmorillonita | 19.71 | 4.5 |
| $[\text{Ca}_{0.2}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ | 34.74 | 2,58 |
| | 61.79 | 1.5 |

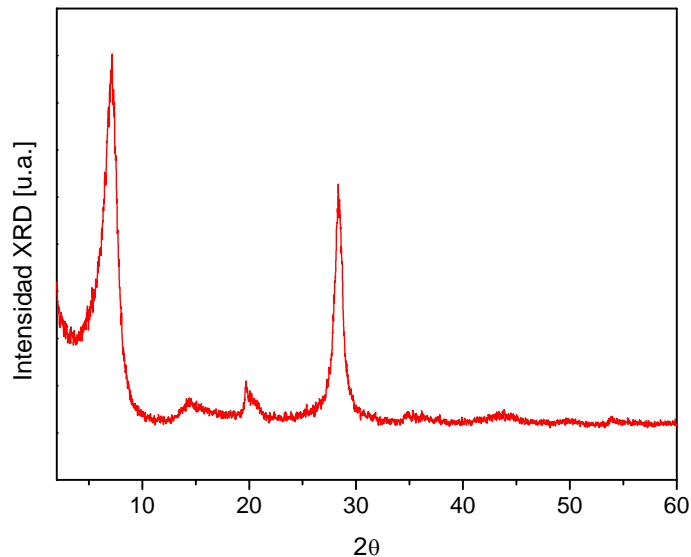


Figura 5-2: Difractograma de la bentonita natural registrado entre 2 y 60° de 2θ .

5.1.c. Análisis Químico cuantitativo mediante ICP.AES y semicuantitativo EDS

El análisis químico de las arcillas naturales provenientes de yacimientos nacionales, se realizó por el método de ICP.AES, como se muestra en la tabla 5-II, con resultados en coincidencia aceptable a los expresados por EDS (ambos en base seca).

Por otra parte en la figura 5-3 se muestra la morfología típica de la especie mineral estudiada, obtenida mediante microscopía SEM.

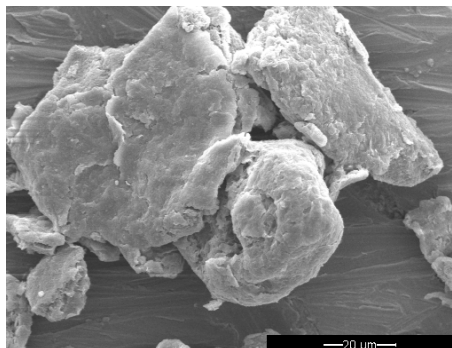


Figura 5-3: Microfotografía SEM de la Bentonita (magnificación x 1000, 20 μm).

Tabla 5-II: Valores correspondiente al análisis químico cuantitativo por ICP.AES. A modo comparativo se presentan también los correspondientes al análisis semicuantitativo superficial por EDS para la Bentonita pura (ambos en base seca).

| ELEMENTO en óxido | Datos Químicos | |
|------------------------------------|----------------|--------|
| | ICP.AES | EDS |
| | % Peso | % Peso |
| SiO₂ | 66.04 | 69.20 |
| Al₂O₃ | 21.57 | 19.70 |
| Fe₂O₃ | 5.30 | 5.00 |
| MgO | 3.03 | 2.60 |
| Na₂O | 3.42 | 3.50 |
| CaO | 0.44 | - |
| K₂O | 0.20 | - |

5.1.d. Estudio de superficie específica y propiedades texturales por BET

El sistema natural fue caracterizado mediante medidas de superficie específica BET (S_{BET}). Los datos de superficie específica y porosimetría de la bentonita natural se indican a continuación:

- S_{BET} : 22.50 m²/g
- Vol. total de poro: 0.016 cm³/g
- Vol. μ poro: 0.005 cm³/g
- Diámetro de poro: 29.6 Å

Al respecto es importante recordar que las características de la microestructura determinan la porosidad de los materiales, pudiendo distinguir tres tipos de poros [2].

- *Intracristalinos*: poros que se encuentran dentro de las láminas estructurales, tamaños entre 5 y 10 Å.
- *Interpartícula*: se definen por los límites de las partículas primarias (cristalinas) dentro de los agregados, tamaño entre 10 y 200 Å.
- *Interagregados*: constituyen los espacios vacíos dejados por los agregados, tamaño mayores a 200 Å.

Los poros intracristalinos se ubican dentro del rango de los *microporos* (aquellos con diámetro menor a los 20 Å, según lo establecido por la IUPAC). Los poros mayores de esta medida, que se encuentran en el rango de los *mesoporos* (20 - 500 Å), se corresponden con aquellos formados por los bordes de las partículas o por defectos de apilamiento.

Por el diámetro poro determinado, puede establecerse que el material es predominantemente mesoporoso [3].

5.1.e. Espectroscopía Vibracional (FT-IR y Microanálisis Raman)

Mediante estas técnicas se analizaron las características estructurales de las arcillas bentoníticas utilizadas como material de partida para el proceso de pilareado. La técnica FT-IR resultó más adecuada debido al efecto de fluorescencia usualmente observado mediante microanálisis Raman (en condiciones normales de análisis).

La unidad estructural tetraédrica aislada SiO_4 (de simetría T_d) presenta cuatro modos de vibración asociados al enlace Si-O: los modos de estiramiento Si-O simétrico y antisimétrico ($\nu_1 = 819$ y $\nu_3 = 956 \text{ cm}^{-1}$) y los modos de deformación angular O-Si-O simétricos y antisimétricos respectivamente ($\delta_2 = 340$ y $\delta_4 = 527 \text{ cm}^{-1}$) [4]. Si se conserva la simetría de la unidad estructural SiO_4 , solamente los modos ν_3 y ν_4 son activos en el IR. Sin embargo, el enlace Si-O se ve fuertemente afectado por efectos de

polimerización (formación de cadenas, anillos, capas, o estructuras tridimensionales), donde la unidad estructural comparte O en mayor ó menor grado, según la complejidad estructural de los silicatos. El efecto de la polimerización se traduce en el desdoblamiento de algunas bandas IR, observándose como componentes del modo vibracional característico. Asimismo los modos inactivos en IR pueden activarse por efectos de deformación del poliedro (disminución de la simetría). Como consecuencia de este conjunto de efectos, las frecuencias características de las vibraciones pueden sufrir ligeros corrimientos asociadas a un refuerzo y/o debilitamiento de los enlaces.

Cabe mencionar que, genéricamente, la fuerza de un enlace es proporcional a z/nr , donde z es la carga formal del átomo central, n el número de coordinación y r la distancia entre el átomo central y el átomo ligado. De esta manera, la fuerza del enlace para los poliedros más comúnmente hallados en los alúminosilicatos naturales (SiO_4 , AlO_4 , AlO_6 , MgO_6 y NaO_8) se encuentran en relación de 12: 9: 5: 3: 1 respectivamente, los cuales se pueden identificar debido a su localización en regiones características del espectro IR [5].

Por último, y en contexto general, se pueden mencionar los efectos ocasionados por las interacciones intermoleculares (entre unidades SiO_4 en la red cristalina), así como aquellos asociados a la presencia de movimientos de traslación y rotación de la molécula en la red (modos de red), los que se presentan en la región más baja del espectro (menores a 300 cm^{-1}). Por lo expuesto, la interpretación en esa zona debe realizarse con precaución.

En lo que respecta a los cationes voluminosos que se encuentran unidos débilmente a las estructuras condensadas de unidades tetraédricas de fuerte carácter covalente, las mismas no afectan las zonas de vibración Si–O características (o mejor expresadas como T–O, donde T= Si, Al).

Resumiendo, en silicatos laminares es común clasificar a las vibraciones entre átomos según las diferentes unidades constituyentes: grupos oxhidrilos, aniones tetraédricos (TO_4), cationes polarizantes en coordinación seis (MO_6), otros cationes interlaminares en coordinación seis o mayor.

Si se observa el espectro FT-IR de un aluminosilicato laminar, se encuentra que la separación entre los diferentes modos es prácticamente completa en las regiones altas del espectro ($3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) y menos resuelta (con posibilidad de superposición) en la zona intermedia hasta aproximadamente 600 cm^{-1} . Por debajo de $600 - 500 \text{ cm}^{-1}$ los modos vibracionales se encuentran fuertemente acoplados (se suman las deformaciones angulares O–T–O con los estiramientos M–O y las vibraciones de traslación OH) dificultando la interpretación y asignación del espectro. Finalmente, la localización de las vibraciones de los cationes interlaminares de baja carga y elevado tamaño, se observa por debajo de 200 cm^{-1} (fuera del alcance del equipo empleado en este trabajo).

De acuerdo a lo comentado, los espectros FT-IR de aluminosilicatos laminares, pueden ser divididos en regiones características para la asignación de las vibraciones de los enlaces de los grupos constituyentes, según se indica a continuación:

- ✦ $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$: Estiramiento de los grupos O–H. En particular se encuentran bandas entre 3750 y 3400 cm^{-1} en aluminosilicatos 2:1.

- ✦ $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$: Deformación de las moléculas de agua tanto constitutiva como adsorbida entre capas del aluminosilicato.

- ✦ $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$: Estiramientos simétricos y antisimétricos Si–O en el entorno tetraédrico de la unidad estructural.

- ✦ $950 - 600 \text{ cm}^{-1}$: Libraciones de los grupos O–H. Además, alrededor de 800 cm^{-1} se encuentran los estiramientos correspondientes al Al en entorno tetraédrico.

- ✦ $915 - 800 \text{ cm}^{-1}$: en particular en este rango podemos encontrar vibraciones correspondientes a las deformaciones M–OH en entorno octaédrico (M= Al, Fe, Mg).

- ✦ $600 - 300 \text{ cm}^{-1}$: Deformaciones angulares de las unidades tetraédricas T–O–T (Si–O–Al, Si–O–Fe, Si–O–Mg a ~ 525 , 470 y 425 cm^{-1} respectivamente). En esta zona también se encuentran las bandas características de las unidades estructurales octaédricas M–O, M= Fe, Mg, Al (debajo de 550 cm^{-1} , por ej. para el Mg a ~ 530 y 560 cm^{-1}) que se solapan con las deformaciones angulares correspondientes a las unidades tetraédricas Si–O.

En la figura 5-4 A se muestran los espectros FT-IR de la bentonita pura y en la tabla 5-III se presentan las asignaciones correspondientes [5-9].

La figura 5-4 B corresponde al espectro Raman de la especie mineral, revelando el efecto de fluorescencia antes mencionado. La figura 5-4 C muestra comparativamente los espectros de microanálisis Raman del mineral tratado hasta 700 °C. La resolución se incrementa por efecto de la pérdida de agua, de modo que a 300 °C muestra las señales típicas del mineral. Es de destacar que la estructura permanece inalterada hasta 600 °C, temperatura por encima de la cual comienza el colapso de la red.

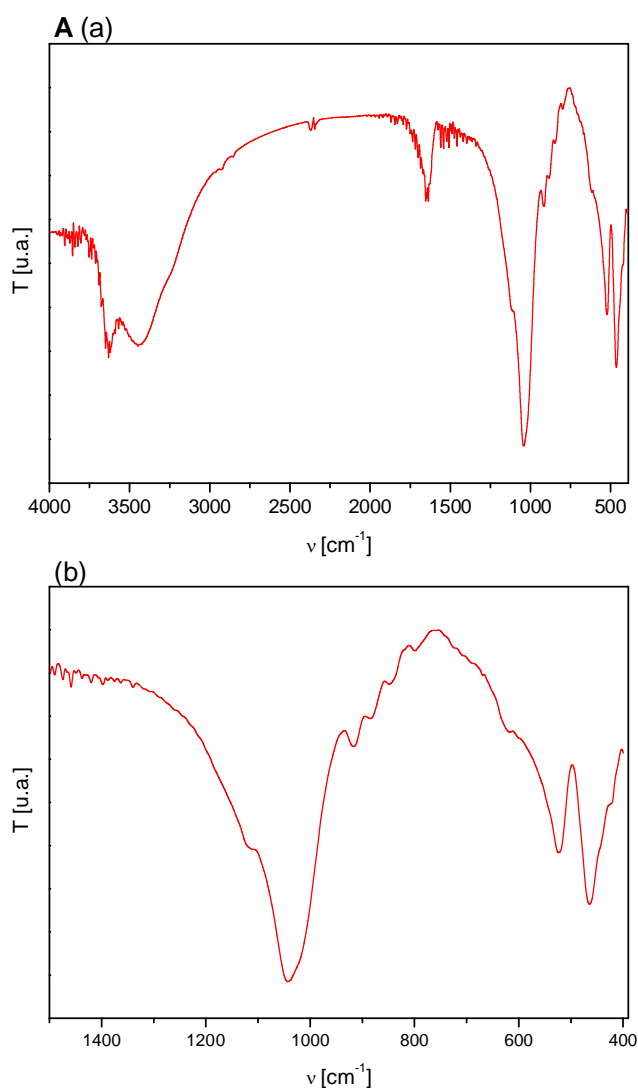


Figura 5-4 A: Espectros Vibracionales (a) FT-IR entre 4000 y 400 cm^{-1} , (b) entre 1500 y 400 cm^{-1} para la bentonita pura.

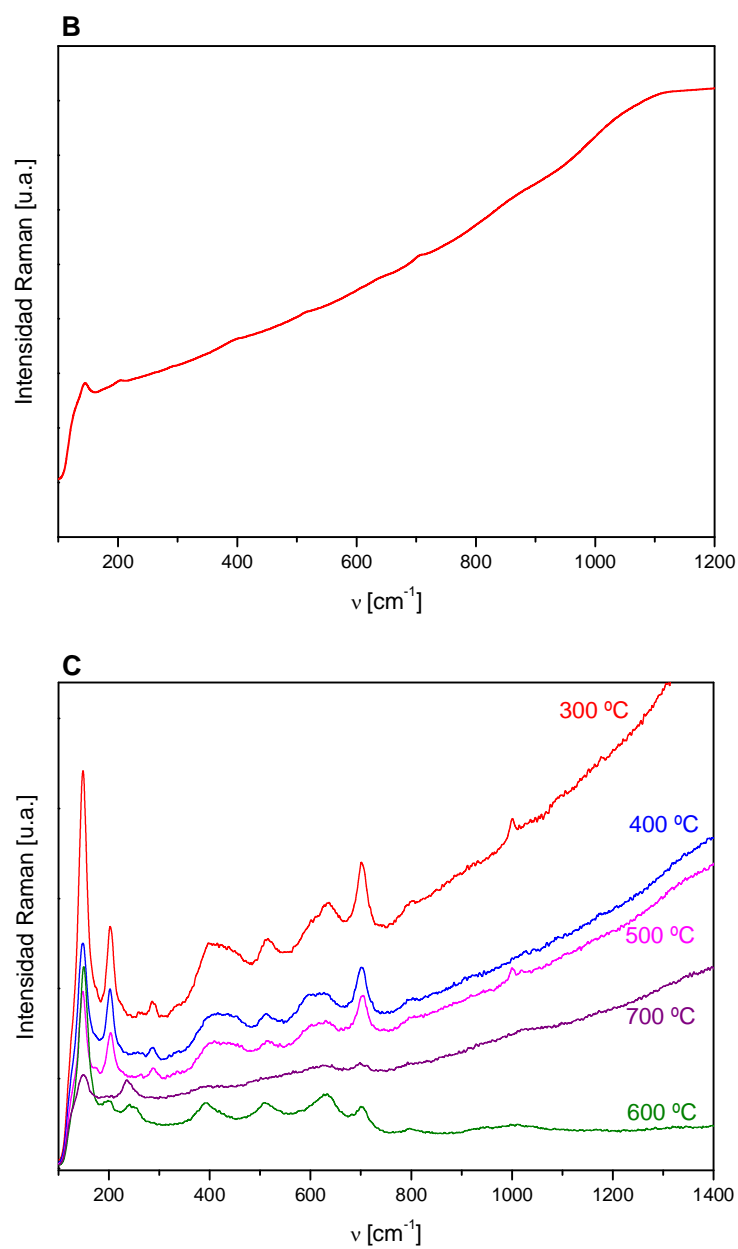


Figura 5-4 B y C: Espectros Vibracionales Raman B) para la bentonita pura; C) para la bentonita tratada térmicamente a diferentes temperaturas desde 300 a 700 °C, entre 100 y 1200 cm⁻¹.

Tabla 5-III: Asignaciones para los modos vibracionales FT-IR y Raman correspondientes a la bentonita pura.

| IR | Raman | Asignación |
|-----------|-------|--|
| ~ 3700 m | { | OH y H ₂ O |
| 3440 m | | |
| ~ 3400 sh | | |
| ~1630 m | | |
| 1114 h | | δ Si–O–H |
| 1041 mf | | $\nu_{as}(\text{Si,Al})\text{O}_4$ |
| 916 m | | δ Al–OH |
| 882 d | | δ Fe–OH |
| 872 h | | |
| 845 d | | δ Mg–OH |
| 800 d | | |
| 705 h | 700 f | $\nu_s(\text{Si,Al})\text{O}_4 + \text{lib. H}_2\text{O y OH}$ |
| 616 h | | $\delta_{as} \text{O–Si–O}$ |
| 600 hd | 651 | |
| 522 f | 520 | $\delta \text{T–O (T= Al)}$ |
| 464 f | | |
| 443 h | | Modos de red |
| 425 h | 426 d | |
| 377 m | | |

Ref: md: muy débil; d: débil; m: mediana; f: fuerte y mf: muy fuerte.

5.1.f. Espectroscopía ^{27}Al -MAS NMR en sólidos

En la figura 5-5 se presenta el espectro de ^{27}Al -MAS NMR de la bentonita pura. En el mismo se encuentran dos componentes, una localizada a 62.5 ppm correspondiente a los átomos de Al tetracoordinados (7 % de la señal total) y la otra centrada en 9.1 ppm correspondiente a los átomos de aluminio en entorno octaédrico (93 % de señal), en coincidencia con las características estructurales y de composición mencionadas.

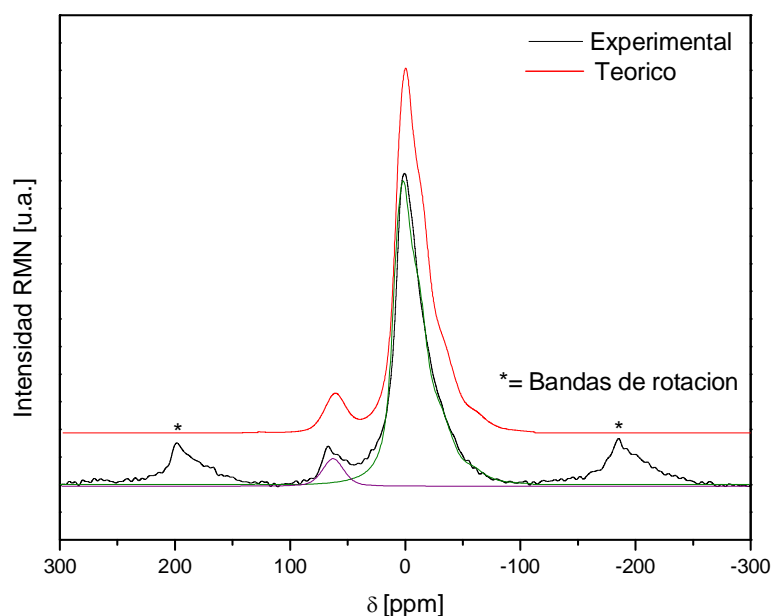


Figura 5-5: Espectro ^{27}Al -MAS NMR para la bentonita pura. Las líneas violetas y verdes corresponden a la deconvolución del espectro.

5.1.g. Estudio de la Estabilidad Térmica

Es bien sabido que en arcillas expandibles como las bentonitas, el espaciado interlaminar puede contraerse ó expandirse de acuerdo a la hidratación, por lo que, un tratamiento térmico conduce a una disminución en las distancias interlaminares.

En la figura 5-6 se presentan los diagramas de XRD *in-situ* para la bentonita tratada a diferentes temperaturas en atmósfera de aire. Se observa el efecto de la temperatura sobre el plano basal (001) a partir del desplazamiento de la línea de difracción de mayor intensidad ($2\theta = 6.7^\circ$). Asimismo puede observarse el mantenimiento de la estructura covalente hasta la máxima temperatura de tratamiento ($\sim 700^\circ\text{C}$).

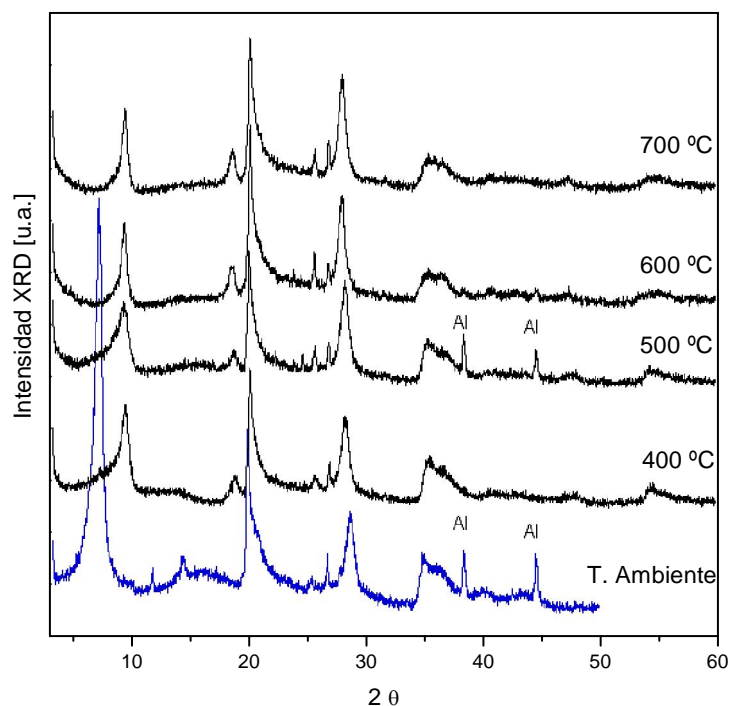


Figura 5-6: Diagramas XRD *in-situ* para la Bentonita tratada hasta 700°C .

5.1.h. Estudio de la capacidad de Intercambio catiónico (CIC)

Se calculó la CIC de la arcilla, obteniéndose los datos que se muestran en la tabla 5-IV. Los mismos están en concordancia con los valores de bibliografía para las bentonitas [10].

Tabla 5-IV: Valores de CIC obtenidos para dos muestras de bentonita natural utilizada como material de partida en los procesos de pilareado.

| Muestra | Masa (g) | ABS [Cu(Trien) ₃] ²⁺ (580 nm) | Concentración [M] | CIC (meq/100 g) |
|---------|----------|---|----------------------|--------------------|
| Patrón | | 0.223 | 0.0017 | |
| 1 | 0.1035 | 0.110 | 0.0008 | 139.05 |
| 2 | 0.1017 | 0.114 | 0.0009 | 136.50 |

5.2. ARCILLAS MODIFICADAS QUÍMICAMENTE: Caracterización de los materiales pilareados y heteroestructurados (PILC y PCH) obtenidos a partir de bentonita para su empleo en catálisis

5.2.a. Optimización del modo operativo de síntesis

Con el objetivo de optimizar la velocidad con la que ocurre el proceso de pilareado, fundamentalmente en la etapa de maduración, y disminuir así los volúmenes de líquido utilizados, se estudió la aplicación de la técnica de ultrasonido (US) y de microondas de baja potencia (MO). Si se comparan las señales más intensas del diagrama XRD (figura 5-7), puede observarse que no hay cambios estructurales en los sistemas pilareados obtenidos por aplicación de MO y US. Sin embargo, se encuentra que la aplicación de estas técnicas favorecen la separación del espaciado interlamilar al facilitar el ingreso del polioxocación, reduciendo notablemente los tiempos de maduración. Esto favorece operativamente el tratamiento de pilareado pudiendo trabajar con una suspensión de arcilla más concentrada [11].

5.2.b. Análisis Químico cuantitativo mediante ICP.AES y semicuantitativo EDS

En la tabla 5-V, se muestran los valores obtenidos mediante el análisis químico por el método ICP.AES y los correspondientes al análisis semicuantitativo EDS (ambos en base seca), para las diferentes formas de Bentonita (pura y tratadas químicamente).

Tabla 5-V: Valores correspondiente al análisis químico cuantitativo por ICP.AES y los del análisis semicuantitativo EDS (ambos en base seca) para las diferentes formas de Bentonita (pura y tratada químicamente).

| | Bentonita | | PILC | | PCH | | Al ₁₃ -PCH | |
|--|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|
| | EDS | ICP | EDS | ICP | EDS | ICP | EDS | ICP |
| CO₂ | - | - | - | - | 2.00 | - | - | - |
| SiO₂ | 69.20 | 66.04 | 55.11 | 54.05 | 87.00 | 89.25 | 98.00 | 97.90 |
| Al₂O₃ | 19.70 | 21.57 | 35.85 | 34.09 | 7.70 | 6.55 | 2.00 | 2.10 |
| Fe₂O₃ | 5.00 | 5.30 | 6.33 | 7.52 | 1.90 | 1.08 | - | - |
| MgO | 2.60 | 3.03 | 2.55 | 1.92 | 1.10 | 1.07 | - | - |
| Na₂O | 3.50 | 3.42 | 0.16 | 1.70 | - | 1.53 | - | - |
| CaO | - | 0.44 | - | 0.51 | - | 0.40 | - | - |
| K₂O | - | 0.20 | - | 0.18 | - | 0.12 | - | - |
| SiO₂/Al₂O₃ | 3.06 | | 1.6 | | 13.62 | | 46.61 | |

Ref.: los valores corresponden a % en peso

La relación SiO₂/Al₂O₃ se ve fuertemente modificada por el tratamiento químico. Dicha relación baja a la mitad por el tratamiento con el oligómero Al₁₃. Asimismo se

incrementa 25 veces por el tratamiento con el surfactante y el TEOS, en tanto que, en la arcilla pilareada y luego funcionalizada se modifica marcadamente la relación.

Respecto al empleo de un oligómero parcialmente sustituido (Al-Rh) para el pilareado de la arcilla, la tabla 5-VI presenta los valores correspondientes a los análisis químicos del sistema pilareado con el oligómero de composición $Al_{13-x}Rh_x$ ($x= 1.3$).

Tabla 5-VI: Datos ICP.AES y EDS (en base seca) del sistema modificado con $Al_{13-x}Rh_x$.

| | EDS | ICP |
|---|-------|-------|
| SiO₂ | 56.82 | 56.62 |
| Al₂O₃ | 30.77 | 30.29 |
| Fe₂O₃ | 1.77 | 4.78 |
| MgO | 2.83 | 2.65 |
| Na₂O | 1.39 | 1.66 |
| Rh₂O₃ | 3.42 | 4.00 |
| SiO₂/ΣM₂O₃ | 1.46 | 1.45 |
| Rh₂O₃/ Al₂O₃ | 0.11 | 0.13 |
| Rh₂O₃/ Fe₂O₃ | 0.72 | 0.83 |

Ref.: los valores corresponden a % en peso.

5.2.c. Análisis superficial BET para la arcilla modificada químicamente (PILC Y PCH)

En la Tabla 5-VII se presentan los datos de superficie específica y porosimetría de la bentonita natural y de las especies modificadas, así como de las especies obtenidas mediante la aplicación de diferentes estrategias de tratamiento (US y MO).

Tabla 5-VII: Parámetros BET para la bentonita modificada según los diferentes métodos.

| | Area BET (m ² /g) | Vol. total poro (cm ³ /g) | Vol. μ poro (cm ³ /g) | Diam. Poro (Å) |
|-----------------------|---------------------------------|---|---|-------------------|
| Bentonita | 22.50 | 0.016 | 0.005 | 29.6 |
| PILC | 243.69 | 0.220 | 0.015 | 35.6 |
| PILC-US | 26.74 | 0.009 | 0.001 | 35.0 |
| PILC-MO | 267.43 | 0.134 | 0.101 | 24.0 |
| PILC-US-MO | 225.33 | 0.120 | 0.099 | 10.2 |
| Al ₁₃ -PCH | 756.00 | 0.514 | 0.393 | 15.3 |
| PCH | 705.00 | 0.546 | 0.270 | 17.5 |

En general no se observan variaciones importantes en los parámetros texturales de los productos obtenidos mediante el pilareado convencional, excepto para los sistemas tratados sólo con US. Sin embargo el empleo de MO, o de US y MO de manera consecutiva influye en el proceso de síntesis de la fase microporosa [11, 12].

Las especies heteroestructuradas presentan mayor área específica y resultan sólidos microporosos mostrando menos del 10 % de su área correspondiente a mesoporos (tamaño > 20 Å). La introducción del Al₁₃ provoca el aumento de la microporosidad y del volumen de microporos. Se trata de un aumento de ultra-microporos ó pequeños mesoporos, ubicándonos en el límite de la Convención IUPAC que asigna una dimensión máxima de 20 Å para microporos.

Observando las propiedades texturales de dichos sistemas, se puede establecer un comportamiento intermedio entre materiales microporosos como lo son las zeolitas y arcillas pilareadas (poros $< 10 \text{ \AA}$) y los mesoporosos (MCM-41, poros $> 20 \text{ \AA}$) [13].

En la tabla 5-VIII se presenta a modo comparativo los parámetros texturales para la bentonita pura, el sistema PILC y aquel conteniendo Rh(III), observándose que la presencia del metal noble introduce apreciables cambios en el comportamiento de superficie (marcada disminución de la superficie específica y una situación intermedia entre la arcilla sin tratamiento y la que ha sido sometida a la acción del Al_{13}).

Tabla 5-VIII: Parámetros BET comparativos para la bentonita natural, PILC y PILC- $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$.

| | Area BET (m^2/g) | Vol. total poro (cm^3/g) | Vol. μ poro (cm^3/g) | Diam. Poro (\AA) |
|-------------------|---------------------------------------|---|---|--------------------------------|
| Bentonita | 22.50 | 0.016 | 0.005 | 29.6 |
| PILC-US-MO | 225.30 | 0.120 | 0.099 | 10.2 |
| PILC-Al,Rh | 86.20 | 0.046 | 0.027 | 22.2 |

5.2.d. Comparación de los datos XRD para la arcilla modificada (PILC y PCH)

En la Figura 5-7 se observa comparativamente los diagramas de polvos por RX para el sistema pilareado por los diferentes métodos indicados precedentemente. Se aprecia el corrimiento de la señal de mayor intensidad correspondiente al plano [001] localizado en $2\theta = 6.7^\circ$ ($d \sim 12 \text{ \AA}$) hacia ángulos menores, $2\theta = 4.7^\circ$ ($d \sim 18 \text{ \AA}$) siendo éste efecto una consecuencia de la separación interlaminar de la estructura provocada por la introducción de las fases oxídicas nanoscópicas.

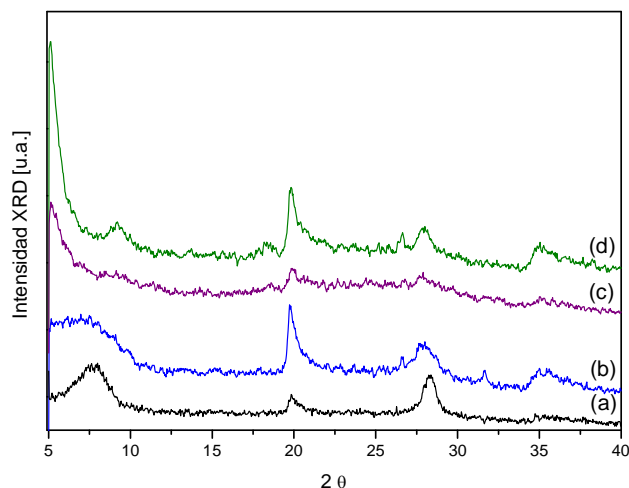


Figura 5-7: Difractograma XRD comparativo para la bentonita y los sistemas PILC de diferentes superficies específicas BET: (a) Bentonita (área BET 22.5 m²/g), (b) PILC-US (área ~ 26 m²/g), (c) PILC (área ~140 m²/g), y (d) PILC-US-MO (área ~ 225 m²/g).

En la figura 5-8 se presenta comparativamente el estudio mediante XRD para los sistemas PILC y PCH. Del mismo modo que para los sistemas PILC, se observa el desplazamiento del pico principal correspondiente al plano [001] hacia 2θ menores (distancias interplanares mayores). Este efecto se encuentra asociado con el incremento del área superficial BET.

En la figura 5-9 se presentan los diagramas XRD para los sistemas PILC-Al y PILC-Al_{11.7}Rh_{1.3}. El diagrama de esta última fase, muestra que el pico de difracción más intenso se desplaza hacia menores ángulos pero no alcanza el valor esperado para un pilareado con Al₁₃ sin sustituir. Asimismo, se observa un ensanchamiento de la señal. Estos efectos sugieren la formación de un oligómero estructuralmente diferente, eventualmente resultado de la coexistencia de microestructuras con diferente grado de sustitución (debido a la imposibilidad de existencia de un oligómero de Rh puro) y diferentes propiedades texturales (menor área BET). Resulta imposible por este método detectar la eventual segregación de una fase oxídica de Rh.

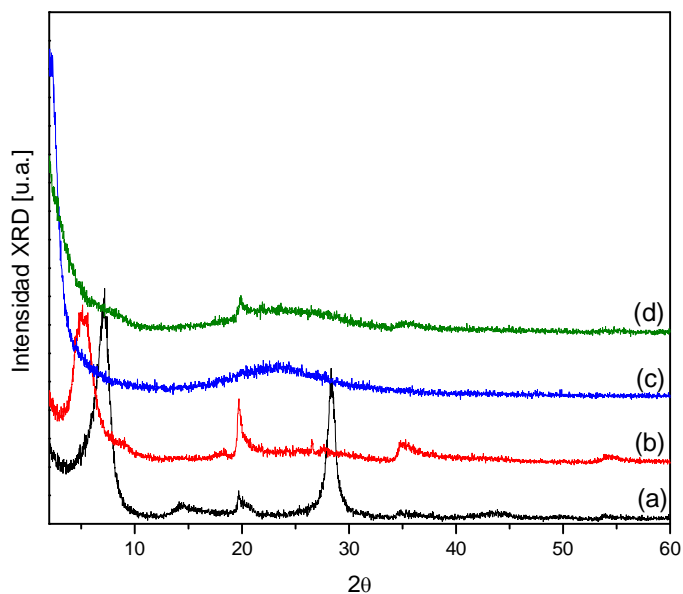


Figura 5-8: Difractograma XRD comparativo para la (a) bentonita, (b) PILC, (c) Al_{13} -PCH y (d) PCH.

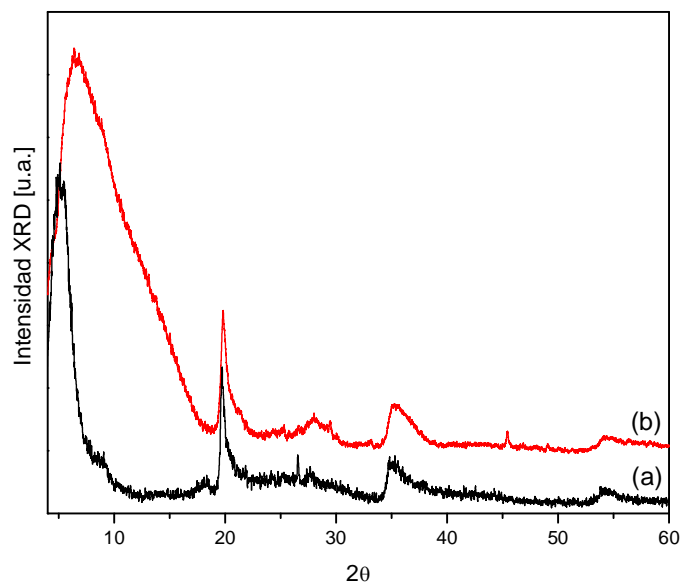


Figura 5-9: Difractograma XRD comparativo para la (a) PILC-Al y (b) PILC- $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$.

5.2.e. Caracterización mediante espectroscopía FT-IR

En la figura 5-10, se presentan los espectros comparativos de las fases PILC, las especies funcionalizadas, Al_{13} -PCH y PCHs y la bentonita original. En general, los

sistemas modificados, especialmente PCHs, muestran pequeños corrimientos de la banda asociada al enlace Al, Si (O) hacia mayores frecuencias por efecto del Si proveniente del “template” TEOS.

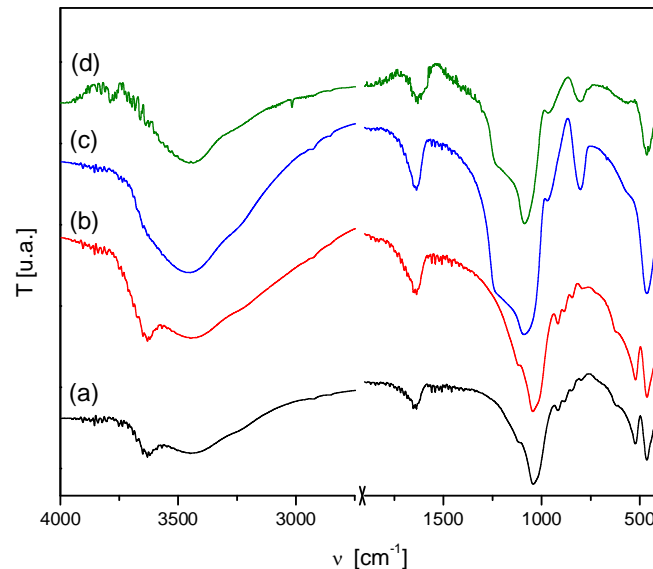


Figura 5-10: Espectros FT-IR comparativos entre 4000 y 400 cm^{-1} , para (a) Bentonita, (b) PILC, (c) Al_{13} -PCH y (d) PCH.

En la figura 5-11, se presentan los espectros comparativos para la fase pilareada con Al_{13} y el oligómero sustituido con Rh, no observándose diferencias entre ellos ni de forma ni de posición.

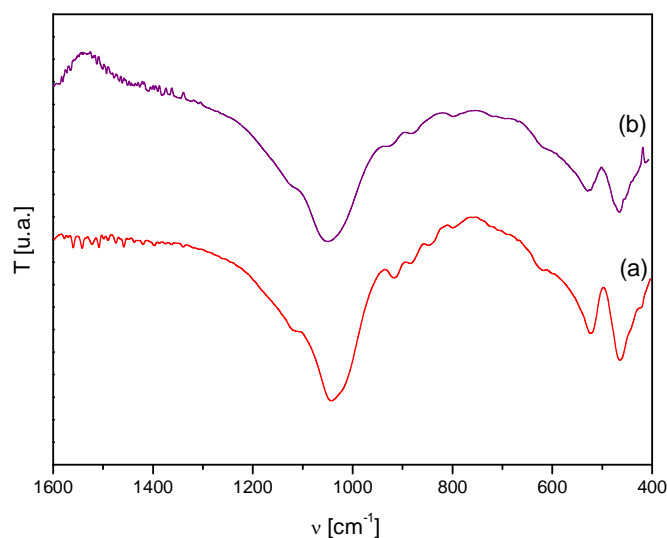


Figura 5-11: Espectros FT-IR comparativos entre 1600 y 400 cm^{-1} , para (a) PILC y (b) $\text{PILC-Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$.

5.2.f. Análisis mediante espectroscopía ^{27}Al -MAS NMR en sólidos

En el espectro de ^{27}Al -MAS NMR para el sistema PILC, presentado en la figura 5-12 se observan dos bandas, del mismo modo que para la bentonita original: una localizada a 53.6 ppm que corresponde a los átomos de Al tetraordinados y la otra localizada a 3.4 ppm correspondiente a los átomos de Al en entorno octaédrico. De la integración de estas señales surge que las mismas corresponden a un 15 y 85 % de la señal total.

De la comparación de los espectros para ambas fases (PILC y Bentonita) se observa que la primera presenta un incremento del aluminio tetraordinado, de modo que la relación del Al en dicha coordinación asciende del 9 al 15 %, asignando esa contribución a la presencia de la especie pilareante (poliedro central de la fase Keggin).

En lo que respecta a las PCH, ricas en Si, se encuentra que las bandas de ^{27}Al -MAS NMR son mucho menos intensas (figura 5-12) indicando la menor cantidad de Al en el sistema.

Los resultados son coincidentes con los tratamientos de modificación.

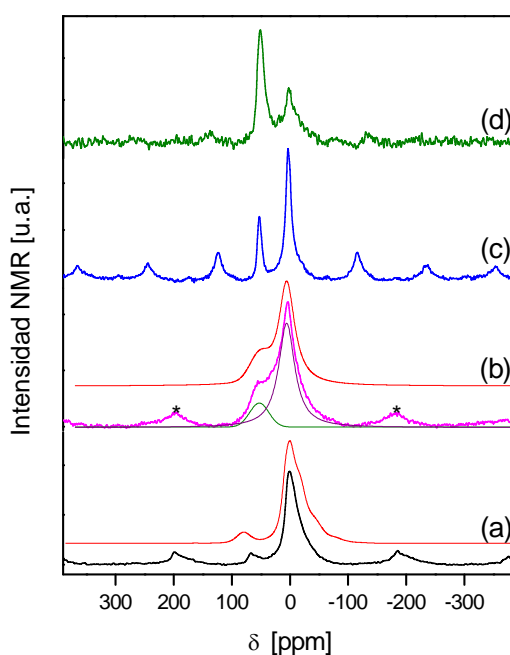


Figura 5-12: Espectros ^{27}Al -MAS NMR para (a) Bentonita pura, (b) PILC, (c) PCH y (d) Al_{13} -PCH.

En el espectro de ^{27}Al -MAS NMR para el sistemas PILC- $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$, presentado en la figura 5-13, se observan dos bandas del mismo modo que para la PILC anterior, una localizada alrededor de 60 ppm que corresponde a los átomos de Al tetracoordinados (desplazada con respecto a de PILC) y la otra localizada a 2.3 ppm correspondiente a los átomos de Al en entorno octaédrico. Si se compara la intensidad de estas señales se obtiene una disminución en la misma debido probablemente a la variación en el contenido relativo del pilareante y a la distorsión causada por la incorporación del metal de transición en la estructura del oligómero.

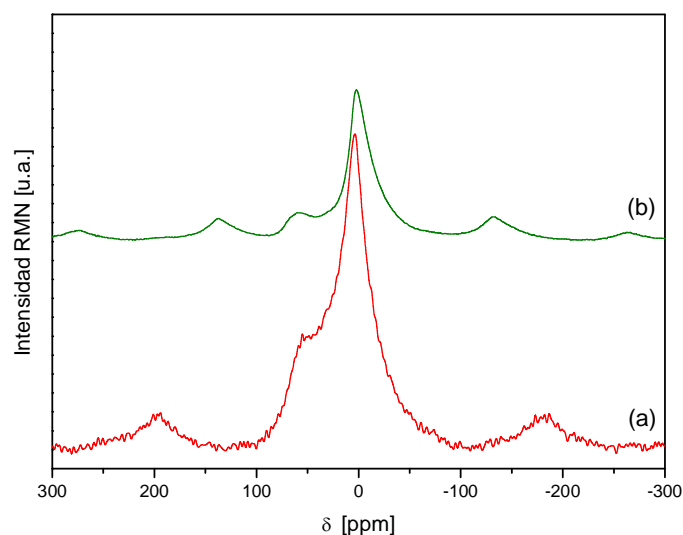


Figura 5-13: Espectros ^{27}Al -MAS NMR para (a) PILC y (b) PILC- $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$.

5.2.g. Estudio por TPR de los sistemas PILC- $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$

En la figura 5-14 se presenta el diagrama TPR comparativo para el sistema PILC, PILC- $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$ y este último previamente tratado a 200 °C al aire.

El sistema PILC no muestra señales en el rango de temperaturas (ambiente - 500 °C). La señal observada a mayor temperatura (aprox. 600 °C) puede asociarse a la destrucción de la red.

La arcilla conteniendo Rh (sin ningún tipo de tratamiento térmico) muestra una intensa señal a 140 °C y señales menores entre 400 y 500 °C. La primera es típica de la reducción Rh(III)/Rh^0 de las especies libre o de aquellas accesibles al gas reductor. En tal sentido, es posible hacer referencia al comportamiento de las sales de Rh soportadas e interaccionadas débilmente con alúmina. De esta forma, el patrón TPR está dando indicación de la presencia de dos tipos de señales según su disponibilidad al reductor. La señal en la zona de 500 °C podría asociarse a la correspondiente destrucción de la red observada en la PILC (figura 5-14, a), activada por la presencia y disposición del metal altamente reducible del oligómero sustituido. Esto deja una señal a 370 °C asignable a la reducción del Rh(III) fuertemente interaccionado.

El patrón de TPR, identificado con la letra (c) corresponde al sistema tratado térmicamente a 200 °C en atmósfera de aire. Resulta interesante observar que la fuerte señal de reducción observada en (b) ha desaparecido, obteniéndose una envolvente que comienza en la zona de 160 °C y presenta su máximo en torno a 450 °C. Este comportamiento sugiere la presencia de procesos difusionales, inducidos por efecto térmico, que son favorecidos por aspectos estructurales y de tamaño iónico. La presencia inicial de especies Rh(III) de mayor accesibilidad disminuye al producirse la formación de la nanoestructura que se origina al deshidratarse el oligómero pilareante.

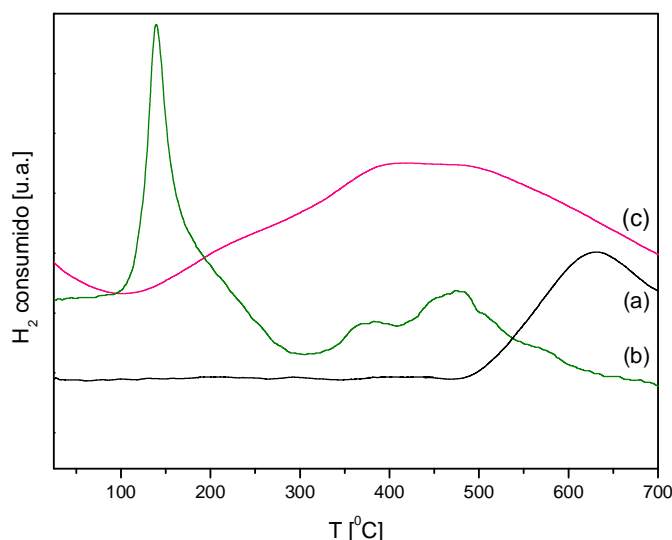


Figura 5-14: TPR Comparativo en el rango comprendido entre temperatura ambiente y 700 °C para los sistemas (a) PILC, (b) $\text{PILC-Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$ y (c) $\text{PILC-Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}$ previamente tratado a 200 °C al aire.

5.2.h. Estudio por XPS de los sistemas PILC-Al_{11.7}Rh_{1.3}

La Tabla 5-IX muestra los parámetros XPS más relevantes. En la misma se indican las condiciones de tratamiento de la muestra conteniendo Rh (sin tratamiento térmico, tratada a 200 y 350 °C en atmósfera de aire y a 200 °C en atmósfera reductora H₂/N₂).

Los valores de la energía de enlace (BE) de Rh3d_{5/2} permanecen dentro de los correspondientes al Rh(III).

Se observa que las relaciones atómicas Rh/Al y Rh/Si decrecen luego del tratamiento de TPR. Esto indicaría que el tratamiento reductor causa la reducción de las especies Rh(III) con la consiguiente formación de centros metálicos. Este dato puede relacionarse con los patrones de reducción observados en el ítem anterior, indicando que la fracción de Rh inicial en el polioxocación juega un rol destacado en el complejo sistema en el que actúa, dependiendo del tratamiento efectuado, proporcionando alternativas de integración de la especie metálica en la matriz del alúminosilicato.

Tabla 5-IX: Parámetros XPS comparativos más relevantes para el sistema PILC-Al_{11.7}Rh_{1.3}.

| Muestra PILC-Al _{11.7} Rh _{1.3} | Rh3d _{5/2} (BE/eV) | Si2p (BE/eV) | I(Rh3d)/ I(Al2p) | I(Rh3d)/ I(Si2p) | I(Al2p) /I(Si2p) |
|--|--------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| sin tratar | 309.4 | 102.3 | 0.39 | 0.18 | 0.42 |
| 200°C aire | 309.4 | 102.2 | 0.41 | 0.15 | 0.36 |
| 350°C aire | 310.2 | 102.7 | 0.68 | 0.25 | 0.37 |
| TPR 200°C | 309.1 | 102.0 | 0.30 | 0.12 | 0.38 |

5.3. Conclusiones parciales

Se estudió y caracterizó mineral de arcilla (bentonita) procedente de la Pcia de Neuquén. Este mineral fue utilizado como materia prima para su modificación química y la obtención de geomateriales, de potencial aplicación en catálisis (catalizadores másicos o soportes de sistemas oxídicos complejos: iso y heteropolianiones).

La modificación química se llevó a cabo por diferentes métodos: a) empleo del oligómero Al_{13} puro y sustituido como agente pilareante (PILCs), b) funcionalización con surfactantes y el precursor silícico TEOS (PCHs), c) combinación de tratamientos (pilareado más funcionalización). Todas estas experiencias se han realizado con el objetivo de incrementar el área superficial y generar sistemas micro y mesoporosos.

Se optimizó el proceso de modificación (PILCs) mediante la aplicación de técnicas accesorias como US y MO, observándose que esta última resultó efectiva para la intercalación del oligómero dando lugar a un producto de elevada superficie específica y microporosidad.

En los sistemas heteroestructurados, PCHs, se obtuvo un marcado incremento del área superficial y una disminución en el diámetro de poros.

Las técnicas de análisis empleadas permitieron comprobar una serie de aspectos relacionados con la estructura y composición de los sistemas como:

- Todos los sistemas resultan estructuralmente estables hasta aproximadamente 600 °C (XRD).
- No se aprecian cambios notorios en la estructura laminar a nivel molecular (FT-IR).
- Se facilita la formación de especies microporosas (BET)
- En las fases pilareadas con el oligómero sustituido $Al_{13-x}Rh_x$ $X=1.3$, las especies Rh(III) se estabilizan en la matriz oxídica del alúmino-silicato mediante un tratamiento térmico suave (200 °C).
- La reactividad del metal de transición depende de la historia térmica del sistema (TPR-XPS).

Finalmente, la técnica ^{27}Al -NMR permite analizar los efectos del catión sustituyente en la red del oligómero incorporado a la estructura laminar. Se observó que la presencia del Rh^3+ , induce una distorsión de la simetría Keggin original del oligómero Al_{13} y a una limitación en el pilareado y en las propiedades texturales.

REFERENCIAS: Capítulo 5

- [1] A. Gil, L. M. Gandía, M. A. Vicente, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42 (1) (2000) 145-212.
- [2] O. Touret, C. H. Pons, D. Tessier, Y. Tardy, *Clay Minerals*, 25 (1990) 217-233.
- [3] R. S. Murray, J. P. Quirk, *Surface area of clays*. *Langmuir*, 6 (1990) 122-124.
- [4] K. Nakamoto, “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, John Wiley & Sons (1986).
- [5] V. C. Farmer, “*Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society”. London. Cap. 15 (1974) 331-363.
- [6] R. Frost, *Appl. Clay Science*, 11 (1996) 171 – 183.
- [7] P. Salerno, M. B. Asenjo, S. Mendioroz, *Thermochimica Acta*, 379 (2001) 101-109.
- [8] J. Temuujin, Ts. Jadambaa, G. Burmaa, Sh. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, K. J. D. MacKenzie, *Ceramics International*, 30 (2004) 251–255.
- [9] P. Yuan, H. He, F. Bergaya, D. Wu, Q. Zhou, J. Zhu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88 (2006) 8-15.
- [10] B. Velde, “*Origin and Mineralogy of Clays*”, Springer Verlag (1995).
- [11] G. Fetter, G. Heredia, L. A. Velázquez, A. M. Maubert, P. Bosch, *Appl. Cat. A Gral.*, 162 (1997) 41-45.
- [12] K. Bahranowski, J. Janas, T. Machej, E. M. Serwicka, L. Vartikian, *Clay Miner.*, 32 (1997) 665.
- [13] A. Galarneau, A. Barodawalla, T. J. Pinnavaia, *Nature*, 374 (1995) 529.

PARTE IV:

EVALUACIÓN CATALÍTICA

Capítulo 6:

MARCO TEÓRICO CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO Y OXIDACIÓN DE SULFUROS

6.1. Procesos de Hidrodesulfurización

6.1.a. Introducción

Entre los componentes químicos del petróleo, de los cuales se extraen los distintos tipos de combustibles (naftas, kerosene, gasoil), se encuentran el azufre y el nitrógeno. En especial el azufre, forma parte de una gran cantidad de compuestos orgánicos, tales como tioles, sulfuros, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y naftodibenzotiofeno, los cuales en el proceso de combustión generan óxidos y H_2S , los que luego se transforman en ácidos (en el caso del azufre, H_2SO_3 y H_2SO_4) y en gases corrosivos que generan las lluvias ácidas. Además, estos compuestos son responsables del envenenamiento de los catalizadores utilizados en algunas etapas del proceso de refinado del petróleo, como así también responsables de olores desagradables (H_2S y mercaptanos).

Con el objetivo de controlar la contaminación ambiental en el aire generada por el uso de combustibles fósiles, las legislaciones ambientales son cada vez más severas respecto a los límites máximos permisibles de determinados compuestos, en particular el azufre, y nitrógeno, lo que implica una constante mejora en la performance de los procesos de desulfurización.

El contenido máximo de azufre en combustibles permitido por la legislación Europea era de 500 ppm en el año 1996, en el 2000 pasó a ser de 350 y actualmente el contenido máximo de azufre en naftas, kerosene y diesel no debe exceder 5 ppm (combustibles limpios). En lo que respecta a los Estados Unidos, la US Environmental Protection Agency (EPA) ha publicado nuevas reglamentaciones, las cuales rigen desde el año 2006, y requieren la utilización de combustibles diesel con muy bajo contenido de azufre [ultra low-sulfur diesel fuel (ULSD)], esta normativa exige un máximo de 15 ppm de azufre en el diesel para automóviles [1]; en México existen regulaciones similares. Debido a estas especificaciones, son necesarios cambios operacionales y tecnológicos en las técnicas de HDS convencionales, procesos que forman parte de las operaciones de refinación del petróleo.

Para producir combustibles de bajo contenido de azufre es necesario aplicar técnicas de hidrodesulfurización intensivas [2].

Para eliminar estas impurezas, el combustible es sometido al proceso de Hidrotratamiento (HDT), que consiste en tratar el combustible en forma combinada con una corriente de hidrógeno y catalizadores adecuados a altas presiones y temperaturas para eliminar los heteroátomos en los combustibles. Los procesos catalíticos involucrados en este tratamiento son la hidrodesulfurización (HDS), la hidrogenación (HYD), la hidrogenitrogenación (HDN), la hidrodeoxigenación (HDO) y la hidrodemetilación (HDM), obteniéndose de esta manera el combustible limpio de impurezas. El objetivo de este proceso es el de romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefínicos formados en el paso de desdoblamiento. En este proceso, el objetivo es convertir tanto como sea posible el contenido de azufre orgánico en hidrocarburos y en H_2S .

El tipo de reacciones que ocurren durante el HT depende de la alimentación usada, pero en general, los procesos de HDS y HDN son siempre necesarios porque se requiere proteger los catalizadores utilizados en etapas posteriores al proceso de refinación y reducir los gases NO_x y SO_x que se generarían por la combustión de los productos obtenidos del petróleo y que producen “gran contaminación atmosférica”. Por otra parte se busca poder revalorizar los crudos pesados (fondos de barril), estas fracciones poseen compuestos orgánicos con elevado contenido de heteroátomos, por lo que los procesos de desulfurización y denitrogenación cada día se hacen más necesarios. En la medida que las regulaciones legales de protección ambiental sean más estrictas, las exigencias para los catalizadores de HT serán mayores.

En la primer parte de este Capítulo nos centraremos en el estudio concerniente a la preparación de catalizadores para Hidrodesulfurización. Las fases activas de estos catalizadores son nanocristales de MoS_2 promovidos o no por iones metálicos como $Co(II)$ o $Ni(II)$ dispersos sobre la superficie de un soporte. Por lo general el soporte es una alúmina de gran área específica, pero también pueden utilizarse otros materiales como el carbono u óxidos del tipo de la sílice, titania, zirconia o zeolitas [3]. La alúmina se prefiere a los otros soportes porque presenta buenas propiedades texturales y

mecánicas, además de no poseer un costo demasiado elevado. Los catalizadores son obtenidos por sulfurización de un precursor oxídico preparado por impregnación de un soporte con soluciones acuosas de sales de los elementos a depositar (heptamolibdato de amonio, nitrato de Co(II) ó Ni(II)).

6.1.b. Catalizadores convencionales

Generalmente los precursores (Ni)CoMo/Al₂O₃ son preparados por impregnación del soporte con soluciones de sales de los elementos a depositar, es decir, a partir de heptamolibdato de amonio (HMA), nitrato de Co o de Ni, a los cuales a veces se les agrega dopantes como fósforo o flúor.

6.1.b.I. Modo de preparación

La preparación de los catalizadores tiene lugar en varias etapas:

- Impregnación.
- Maduración.
- Secado.
- Calcinación.
- Activación.

La impregnación del soporte puede realizarse de dos maneras, impregnación a humedad incipiente (a seco) o impregnación en equilibrio.

La *impregnación en equilibrio* consiste en la inmersión del soporte en un gran exceso de solución con agitación constante para favorecer el intercambio entre la superficie del soporte y la solución. De esta manera las especies difunden en los poros del soporte estableciéndose un equilibrio progresivo entre la concentración de las especies en la superficie y el seno de la solución. Sin embargo, este método no permite

cuantificar la cantidad de sal depositada fácilmente y requiere la posterior separación del sólido del exceso de solución impregnante.

La *impregnación a humedad* incipiente (a seco), en cambio, consiste en mojar el soporte con un volumen de solución equivalente al volumen de poros en el soporte, evitándose de esta manera desechar grandes volúmenes de solvente. Con el posterior proceso de maduración, le permite a la solución penetrar en los poros del soporte.

A continuación los sólidos son secados para eliminar el solvente y luego son calcinados con el fin de eliminar los contra-iones y reestructurar la fase oxídica. Finalmente, los precursores oxídicos son activados (sulfurados) para generar las fases activas.

6.1.b.II. Precursor oxídico no promovido: Mo/Al₂O₃

Es conocido que, en las preparaciones clásicas realizadas con soluciones de impregnación a pH neutro, se observan tres tipos de especies molíbdicas diferentes, según el contenido de molibdeno creciente [4]:

- ✦ De 0 a 0.6 átomos de Mo/nm² (3 % en peso en equivalente de MoO₃ para una alúmina de S= 250 m²/g): encontramos la presencia de una especie aislada, caracterizada por la presencia de una línea Raman a 920 cm⁻¹ [5].

- ✦ De 0.6 a 4 átomos de Mo/nm² (17 % en MoO₃): El Mo se presenta como polimolibdato, caracterizado por la presencia de la principal línea Raman a 952 cm⁻¹, donde hasta hoy no se conoce bien su naturaleza [5]. Esta fase de polimolibdato no cubriría uniformemente la superficie del soporte formando una monocapa, sino que se organizará más bien en forma de pequeños islotes de espesor variable que dejarán sin cubrir parte de la superficie de la alúmina [6].

- ✦ Más allá de 3 o 4 átomos de Mo/nm², se observa la presencia de pequeños cristales de MoO₃ caracterizados por dos líneas Raman intensas a 820 y 996 cm⁻¹. Estos se forman durante la impregnación de la sal de molibdeno debido a la precipitación de este en los poros del sólido.

La dispersión de estas especies fue ampliamente estudiada por espectroscopia de XPS, siguiéndose la relación $I(\text{Mo}_{3d})/I(\text{Al}_{2p})$ en función del contenido de Mo. Se obtiene una relación lineal, indicando que la superficie del sólido es recubierta de forma uniforme hasta el punto de saturación de la monocapa de adsorción [7]. Por otra parte la espectroscopia Raman permite caracterizar la estructura molecular de las fases soportadas [7].

Para mayores contenidos de Mo (4 a 5 átomos de Mo/nm²), luego del proceso de calcinación a elevadas temperaturas se observa también molibdato de aluminio cristalino: $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Los diversos parámetros de preparación tienen influencia en la actividad de los catalizadores a base de óxidos metálicos de molibdeno soportados en alúmina. *Okamoto y col.* [8-10] han estudiado ampliamente el efecto del volumen de la solución de impregnación y el efecto del proceso de secado. Así, durante la preparación del catalizador Mo/Al₂O₃ por impregnación a humedad incipiente, el proceso de secado parece influenciar fuertemente en la distribución de las especies de molibdeno [8], mientras que en el caso de una impregnación en exceso de solución, las especies de molibdeno se encuentran bien dispersas y homogéneamente distribuidas. Estos Autores, por otra parte, han mostrado que si el secado es rápido, bajo presión reducida, se observa una considerable segregación de los óxidos de Mo en la superficie del soporte [9]. Se ha probado que el parámetro más influyente en la actividad de los catalizadores Mo/Al₂O₃ con un 13 % en MoO₃, es la superficie específica del soporte utilizado [10].

6.1.b.III. Precursor oxídico promovido: CoMo/Al₂O₃

La adición de un promotor (Co o Ni) permite incrementar la performance del catalizador, gracias a la interacción que se genera entre el molibdeno, la fase sulfurada y el promotor. La existencia de esta interacción ha sido sugerida desde hace ya varios años [11, 12], pero aún no se conoce con exactitud su naturaleza.

En el precursor oxídico, el cobalto se encuentra en diferentes entornos dependiendo del contenido de metal, del tratamiento térmico efectuado y la secuencia

de impregnación. Para temperaturas de calcinación inferiores a 500°C, se encuentra mayoritariamente Co(II) octaédrico [13,14]. El Co(II) tetraédrico, de color azul, se encuentra a temperaturas de calcinación más elevadas. Existen divergencias respecto a su sulfurabilidad. Así, para *Tøpsøe* [15], el cobalto no es sulfurable, ya que este se encuentra bajo la superficie de la alúmina, pero *Van Veen* [16-18] muestra que la sulfuración de un cobalto tetraédrico es sin embargo, posible.

Para elevadas cantidades de Mo (mayor al 14 % en MoO₃), aparecen los óxidos másicos (CoMoO₄). La formación de estos óxidos se debe a una co-precipitación de las sales de Co y Mo en los poros durante la impregnación [15]. En el caso de elevado contenido de Co, se observa la formación de Co₃O₄. En los catalizadores preparados por impregnación simultánea de Co y Mo, se encontró mayor contenido de Co que en aquellos preparados por impregnación sucesiva de Co y Mo [16].

Sin embargo, para cantidades de Mo intermedias, existe una relación óptima Co/Mo ($\cong 0.3$), donde no se tiene la formación de los óxidos mencionados obteniéndose una actividad máxima [17]. Por otra parte, está mostrado que la interacción entre el Mo de la fase sulfurada y el promotor se debe generar sobre el precursor oxídico, evitando así la unión del Co con el soporte y la consiguiente formación del aluminato de cobalto, CoAl₂O₄ [18].

En el caso donde el promotor es Ni, las tendencias observadas son las mismas que para el Co. El Ni se presentará en sitios tetraédricos y octaédricos, así como la formación del NiMoO₄ dependerá de las condiciones de preparación. En el estado oxidado se presentará interacción entre el Ni y Mo [19].

Las condiciones de preparación influyen fuertemente en la dispersión del Mo y el Co. Queda claro que se debe evitar la formación de óxidos másicos, difíciles de sulfurar. Actualmente perduran las controversias acerca de la naturaleza exacta de la fase oxomolibdica soportada, así como la existencia de la interacción entre esta fase y el Co.

6.1.b.IV. Estudio del origen del precursor oxidico

En los últimos 20 años se han hecho muchos esfuerzos por interpretar el fenómeno de impregnación de la alúmina.

1º.- Fenómeno de adsorción

Generalmente se propone que, durante la impregnación en equilibrio de alúmina con solución de heptamolibdato de amonio, las especies molíbdicas presentes en solución se adsorben en la superficie del soporte [4, 20]. De esta manera, según sea el pH de la solución, luego de la impregnación, el Mo se puede encontrar de diferentes formas en las muestras sin secar. La especie monomérica (MoO_4^{2-}) se observa a pH básicos, a medida que el pH disminuye se van formando especies poliméricas [4].

Kasztelan y col. [4] han caracterizado las muestras impregnadas a diferentes pH, secas y calcinadas. Se mostró por espectroscopía Raman que las especies molíbdicas se mantienen intactas durante el proceso de secado, salvo en el caso de impregnación a pH básicos, donde se forma una especie polimérica durante el secado, no observada al inicio del proceso. En cambio, en la calcinación hay destrucción de las sales, migración de especies molíbdicas, y formación de polimolibdatos fuertemente interaccionados con el soporte. Este mismo estudio indica que la introducción de Co o Ni en una segunda impregnación sobre las muestras de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ acarrea un debilitamiento de la interacción del molibdeno con el soporte, formándose espinela (CoAl_2O_4) y óxido de Co (Co_3O_4) luego de la calcinación.

El modelado del fenómeno de adsorción ha sido realizado por *Lycourghiotis y col.* [21]. Estos últimos han estudiado la adsorción de especies molíbdicas sobre la alúmina, se han interesado particularmente en los sitios de adsorción. En efecto, en la superficie de la alúmina, encontramos diferentes sitios de adsorción: sitios protonados, neutros o no-protonados, sobre los que se adsorben especies de carga positiva o negativa respectivamente. Por el estudio de adsorción en equilibrio, se ha mostrado que, los grupos hidroxilos superficiales, protonados o neutros, son los responsables de la adsorción de los iones $\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$. Encontramos adsorción simultánea de especies $\text{Mo}_7\text{O}_4^{6-}$

y MoO_4^{2-} sobre los hidroxilos protonados y adsorción de MoO_4^{2-} por reacción en la superficie con los hidroxilos neutros, este último fenómeno se ve favorecido a pH básicos [22, 23]. Una vez adsorbidos los iones $\text{Mo}_x\text{O}_y^{2-}$ en la capa de Helmholtz interna, tienen lugar interacciones entre ellos, dando lugar a la formación de oligómeros en la superficie del soporte [21]. Modificando ciertos parámetros se puede regular la concentración de sitios protonados, neutros y no-protonados, en particular el pH y la temperatura de la solución de impregnación, así como el dopado del soporte con iones como Na^+ , Li^+ , o F^- , por ejemplo. De esta manera, una disminución del pH, aumento de la temperatura de la solución impregnante o el dopado del soporte con Na^+ o Li^+ conlleva a un aumento en la superficie de los sitios protonados [24]. Aunque la variación de pH de la solución de impregnación modifica la especie a adsorberse o favorece la disolución del soporte, el agregado de dopantes (Na^+ , Li^+) o el aumento de temperatura de la solución impregnante aparecen como métodos interesantes para favorecer la adsorción de especies molíbdicas. Entre estos dos métodos, la regulación de la temperatura parece ser el método más apropiado para la preparación de catalizadores. En efecto, en el caso de dopaje por Na^+ , aunque la adsorción de Mo mejore, se forma un molibdato de Na^+ , catalíticamente inactivo [21].

Van Veen y col. [18, 19] se han interesado en el estudio de los catalizadores luego de la impregnación, recientemente propusieron un mecanismo de adsorción. Este mecanismo está esquematizado en la figura 6-1. Para ellos, el molibdato se adsorbe irreversiblemente sobre los sitios básicos, OH. Si éstos son protonados, entonces, la adsorción es reversible debido a las interacciones electrostáticas [25, 26].

Sin embargo, se ha mostrado recientemente que la alúmina no es inerte, se puede disolver parcialmente durante la impregnación.

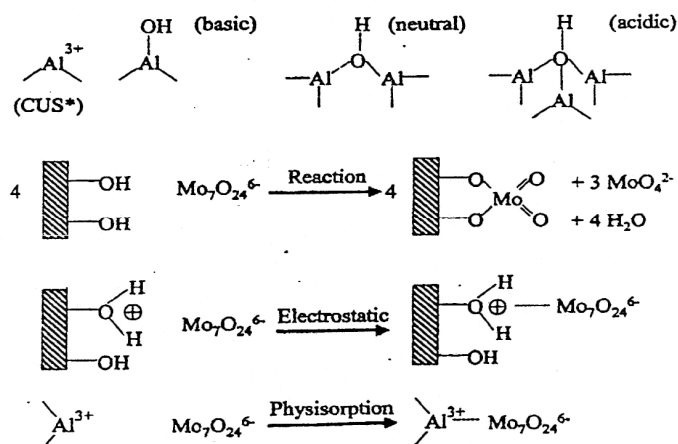


Figura 6-1: Esquema simplificado de la adsorción de molibdatos sobre soportes oxídicos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , sílice- alúmina amorfa) [25] (CUS*: *sitios de coordinación insaturados*)

2º.- Fenómeno de disolución - precipitación

O. Clause y col. han mostrado, que durante la impregnación de alúmina con soluciones acuosas de sales de Co(II) o Ni(II) a un pH próximo al punto isoeléctrico de la alúmina, es decir pH cercano a 7, se forma un co-precipitado $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ o $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ de tipo hidrotalcita, a través de un mecanismo de disolución – precipitación [27].

D'Espinose de la Caillerie y col. han depositado iones Co(II) o Ni(II) sobre alúmina a través de una membrana de diálisis. Para ello, se colocó la alúmina en una membrana de diálisis y esta última se colocó en una solución de Co(II) o Ni(II). Se observa aparición de precipitado en el interior y exterior de la membrana de diálisis. De esta manera se puede describir los tres fenómenos que ocurren en la interfase:

- ♦ adsorción de iones (que hemos tratado en el párrafo precedente).
- ♦ disolución de la alúmina.
- ♦ precipitación de los cationes liberados por el soporte junto a los iones metálicos en solución.

Los co-precipitados formados entre los iones Al(III) extraídos de la superficie del soporte y los iones Co(II) o Ni(II) no se encuentran unidos fuertemente a la superficie del soporte [28].

El fenómeno de disolución del soporte y precipitación de los iones ha sido extendido al caso de la impregnación de alúmina con soluciones de isopolimolibdatos o isopolitungstos. De esta manera, *Edwards y col.*, a partir de estudios de NMR, sugirieron la existencia de un hidrato alumino-molíbico en la superficie del precursor; y *Goncharova y col.* sugirieron la existencia de un heteropolianión mediante estudios por espectroscopía Raman [29, 30].

Más recientemente, *Carrier y col.* han realizados estudios de impregnación en equilibrio de alúmina en solución diluida de HMA. Observaron una solubilización parcial de la alúmina y la formación en solución del heteropolianión tipo Anderson, $[\text{AlMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ (AlMo_6). La solubilidad de la alúmina se incrementa por la formación de este heteropolimolibdato, que induce al desplazamiento del equilibrio de disolución [31]. Según estos autores, en ciertas condiciones, el AlMo_6 puede ser la única especie molíbdica depositada sobre el soporte. La presencia de especies AlMo_6 es observada durante la impregnación en equilibrio de Mo sobre alúmina, tanto en la superficie del soporte como en solución; y en los casos de impregnación a humedad incipiente para contenidos de Mo elevados. *Carrier y col.* han verificado la presencia de estas especies sobre el sólido por ^{27}Al -MAS NMR y espectroscopías FT-IR y Raman: Por NMR se observa un pico simétrico a 15 ppm, así como por espectroscopía FT-IR y Raman para elevados contenidos de Mo se verifican los picos 950, 910, 565, 380 y 352 cm^{-1} [31, 32]. A partir de estudios NMR, *Carrier y col.* han observado en los espectros de soluciones de pH ácido una línea a 15 ppm, característica del anión AlMo_6 , mientras que para pH de 7 u 8, el MoO_4^{2-} es la única especie molíbdica observada.

Payen y col. también identificaron la formación de este heteropolianión Anderson durante la impregnación a humedad incipiente [5]. Ellos caracterizaron el sólido luego de cada etapa de preparación, por ejemplo: húmedo, seco, calcinado y rehidratado. Asimismo observaron por NMR la presencia de esta especie en solución dentro del poro de la alúmina, para contenidos de Mo intermedios (15 % MoO_3). En el sólido seco, esta unidad también es evidenciada por ^{27}Al -MAS NMR y espectroscopía Raman. Sin embargo, esta especie AlMo_6 no siempre se forma, para bajos contenidos de Mo (6 % MoO_3), la alúmina funciona como tampón impidiendo la formación del heteropolianión. A bajos contenidos de Mo, hay entonces adsorción de molibdatos tetracoordinados, por intercambio con los grupos hidroxilos en la superficie de la

alúmina [30]. Estudios in-situ (^{27}Al -MAS NMR y Raman) han mostrado que luego de la calcinación, hay formación de especies tetraédricas aisladas similares a aquellas observadas para el $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$: pico a -14 ppm en NMR y líneas a 1010 y 380 cm^{-1} en Raman. Aunque la sal de amonio pura $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ al calcinarla se descompone, dando como último producto MoO_3 , los autores han observado que luego de la calcinación, al abandonar al aire el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conteniendo 15 % MoO_3 , se obtiene el espectro Raman característico de la especie AlMo_6 . Así, se encuentra que a partir de la fase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ observada luego de la calcinación, se puede regenerar, por rehidratación la especie AlMo_6 [29].

La formación de la fase de Anderson, que necesita una disolución parcial de la alúmina, ocurriría durante el proceso de maduración, donde la fase líquida colma los poros de la alúmina. Sin embargo, existe la posibilidad de una reacción en fase sólida durante la calcinación de las muestras. El polioxoanión Anderson, $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_x]^{n-}$ (X: heteroátomo, X=0 ó 6) posee una estructura planar, que permite un buen contacto con la superficie del soporte durante la preparación del catalizador. Además, para cantidades de Mo mayores al límite de dispersión, la sal de amonio, $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$, es poco soluble, pudiendo precipitar, lo cual confirma el fenómeno de precipitación – disolución.

Carrier y col. han demostrado, que la formación de AlMo_6 no es cuantitativa, luego de un periodo de contacto de varias horas de la solución de HMA diluida con la alúmina [31]. *Payen y col.* han observado, por otra parte, la formación de esta especie por impregnación a humedad incipiente con soluciones saturadas de HMA después de dos horas de maduración. *Van Veen y col.* analizaron la disolución de la alúmina y la formación de AlMo_6 [25], lo cual es sin dudas un problema cinético. En efecto, ellos se interesaron en los sólidos luego de la impregnación. Por otra parte, *Kasztelan y col.* observaron la presencia de iones MoO_4^{2-} o $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ directamente después de poner en contacto la alúmina con la solución de impregnación [5]. Esto muestra que la maduración permite a las especies difundir en los poros, probablemente también le permite al sistema alcanzar el equilibrio termodinámico de formación de AlMo_6 .

Lycorhiotis y col. también tuvieron en cuenta la disolución de la alúmina para formar AlMo_6 , pero únicamente a pHs ácidos. Ellos consideran en su modelo de

adsorción que cuando el pH disminuye, el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ adsorbido sobre los sitios protonados en la superficie es reemplazado por la especie AlMo_6 [23, 26].

6.1.b.V. La fase activa

El proceso clásico de sulfurización utilizado en el laboratorio consiste en un tratamiento de H_2 - H_2S (10 % en H_2S) a una temperatura entre 350 y 400 °C por varias horas.

En la industria, el catalizador es sulfurado directamente por la carga de azufre que posee el petróleo, eventualmente se utiliza un agente sulfurante como el dimetildisulfuro (DMDS) [31], la sulfurización se realiza *in situ* a partir de un estado llamado “presulfurización”.

1°.- Catalizadores de Mo sulfurados

Luego de la sulfurización, se obtienen nanocristales de disulfuro de molibdeno (MoS_2) dispersos sobre el soporte. El MoS_2 es un compuesto laminar, de estructura hexagonal compacta. Se distinguen los planos de borde de los planos de base, estos últimos son químicamente inertes pero los átomos de azufre que los componen están fuertemente enlazados. Los sitios activos se sitúan sobre los planos de borde [32]. La microscopía electrónica permite caracterizar la morfología de estos cristales, tanto el “apilamiento” de las placas así como su tamaño.

Según Kasztelan y col. [33], el tamaño de los cristales aumenta cuando el contenido de Mo aumenta. La relación $\text{Mo}_{\text{borde}}/\text{Mo}_{\text{basal}}$ disminuye ligeramente cuando el número de Mo por cristal es superior a 40. La dimensión media de las láminas es entonces muy importante, ellas determinan el número de átomos de Mo en el borde, y consecuentemente el número de potenciales sitios activos. Todas las capas son consideradas independientes unas de las otras.

Daage y col., quienes han estudiado el MoS_2 puro [34], sostienen que la selectividad depende fuertemente del apilamiento de las placas de MoS_2 (modelo “Rim-Edge”): los planos de borde, expuestos, sitios “Rim”, son los responsables solamente de las reacciones de hidrogenación, mientras que las reacciones de hidrogenólisis, se desarrollan sobre los sitios “Rim” y sobre los sitios “Edge”, que se encuentran rodeados por otras capas de MoS_2 (Figura 6-2). La densidad relativa de los sitios “Rim” disminuye a medida que el apilamiento aumenta. La selectividad hidrogenólisis/hidrogenación puede entonces ser regulada en función de la variación del apilamiento de las láminas de MoS_2 . Estos modelos son aplicados para la hidrodesulfurización en grandes moléculas, pero no se diferencia en las pequeñas como el tiofeno, por ejemplo.

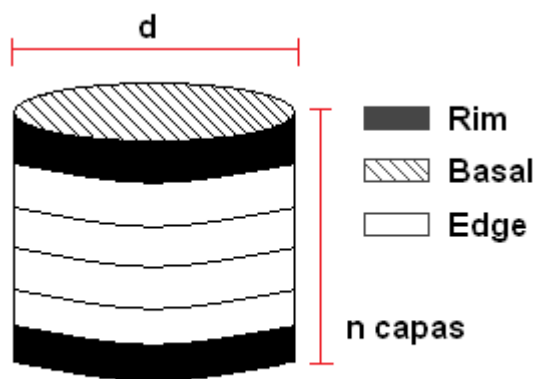


Figura 6-2: Modelo “Rim-Edge” de los cristales de MoS_2 [35].

2°.- Catalizadores de CoMo sulfurados

Los cristales de MoS_2 solos son poco activos en hidrodesulfurización, al igual que los cristales de Co_9S_8 o Ni_3S_2 solos, mientras que la presencia de los promotores con el Mo permite aumentar notablemente la actividad catalítica.

Muchos modelos han sido propuestos para describir el efecto de promoción:

El *modelo de la sinergia de contacto*, descrito por Delmon, considera al sistema como bifásico [36]. Los catalizadores incluyen a los cristales de Co_9S_8 y de MoS_2

(Figura 6-3). El rol promotor del Co se explica por efecto sinérgico en la interfase de dos tipos de cristales (transferencia electrónica Co_9S_8 - MoS_2).

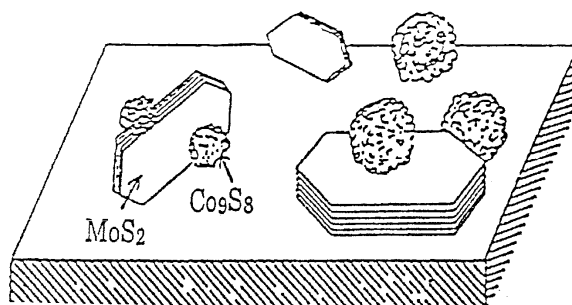


Figura 6-3: Modelo de Delmon [34].

El modelo de “Control remoto”, o control a distancia, es muy parecido al modelo de sinergia de contacto, pero debe intervenir el desplazamiento de las especies hidrogenadas en la superficie del soporte.

El modelo de Tøpsøe [17], considera la existencia de una fase mixta CoMoS donde el Co se encontraría en posición de decoración de los cristales de MoS_2 , en el mismo plano que el Mo (Figura 6-4).

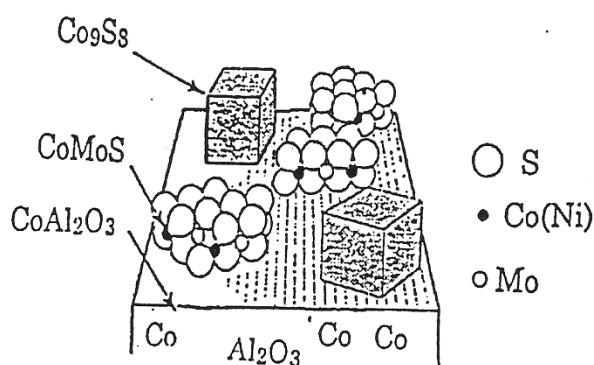


Figura 6-4: Modelo de Tøpsøe [17].

El Co puede estar presente en tres formas: en promoción de las láminas de MoS_2 , como sulfuro de cobalto Co_9S_8 , o en forma de espinela CoAl_2O_4 . Los átomos de

Co situados en los sitios octaédricos de la superficie de la alúmina son los que serán sulfurados y migrarán a los bordes de los cristales de MoS_2 [15], creándose así los sitios activos CoMoS, donde el número aumenta con el contenido del promotor [32]. Existe también Co ubicado en los sitios tetraédricos de la alúmina, el cual será más difícil de sulfurar [15].

El modelo de decoración de borde de las láminas de MoS_2 por el Co, presentado en la figura 6-4, es actualmente el más aceptado para explicar el efecto promotor. Según la temperatura de sulfuración pueden presentarse dos fases de CoMoS [32, 37].

La fase predominante a bajas temperaturas de sulfuración (400 °C) (fase CoMoS_I) es la menos activa. Esta fase, evidenciada por espectroscopía Mossbauer, se presenta como monoláminas de MoS_2 muy dispersas interaccionando con el soporte. La presencia de puentes Al–O–Mo (Al–S–Mo) harán difíciles las transferencias electrónicas. Sin embargo, la existencia de estos puentes no ha sido claramente establecida.

La otra fase (CoMoS_{II}), predominante a temperaturas de sulfuración más elevadas (600 – 1000 °C), es más activa. La cual ha sido evidenciada por espectroscopia XPS ($\Delta E = E_{\text{Co}} - E_{\text{Mo}} = 550 \text{ eV}$) y está constituida por cristales de MoS_2 apilados [32].

La fase I, formada inicialmente, se transforma en la fase II en el curso de utilización del catalizador luego de la ruptura de los enlaces Mo–O–Al [38]. El entorno local del Co es el mismo en los dos tipos de fases, lo que sugiere que la actividad menor de la fase CoMoS_I es debida a razones estéricas. La interacción entre el Co y el soporte impediría el acercamiento de las moléculas reactivas a los sitios catalíticos [5].

6.1.b.VI. Principales aspectos en relación a catalizadores convencionales para HDS

La localización del promotor en la fase oxídica, es entonces un parámetro importante para el origen de la fase activa y la optimización del efecto promotor. Sin embargo, esta localización no está aún claramente establecida y surge la pregunta de la existencia de una fase mixta CoMo en el estado oxídico. Controlar la preparación del

precursor oxídico, es entonces una etapa importante en la síntesis de estos catalizadores, por esta razón numerosos autores están interesados en el origen de los precursores oxídicos.

En este sentido, los objetivos del presente trabajo de tesis consisten en diseñar y evaluar catalizadores a base de heteropolimolibdatos bimetálicos como la fase de Anderson XMo_6 , conteniendo iones metálicos activos en Hidrotratamiento.

6.1.c. Heteropolianiones como catalizadores para HDS

En los últimos años los heteropolioxometalatos de Mo y/o W han adquirido gran importancia en el área de la catálisis, mostrando elevada actividad en diversos procesos industriales [39- 41]. Como se mencionó en capítulos anteriores el uso de estos compuestos como precursores de catalizadores heterogéneos es de interés ya que, presentan ventajas relacionadas con su estructura. Los heteropolioxometalatos, presentan un ordenamiento regular, lo que les permite combinarse con diversos elementos metálicos asegurando la uniformidad en su deposición, obteniéndose en general propiedades redox y ácidas, asociadas a la presencia de los heteroátomos, los cuales también podrían producir efectos sinérgicos durante los procesos catalíticos [42, 43]. Además los heteropolianiones resultan relativamente solubles, conservan su estructura en soluciones relativamente concentradas y la relación de metales se encuentra bien definida.

Maitra y col. han observado en catalizadores preparados a partir de heteropolianiones tipo Anderson impregnados sobre alúmina mayor actividad catalítica en procesos de HDS y HYD que la presentada por los catalizadores convencionales Ni-Mo y Ni-W, pero presentaron menor actividad en HDN debido a la menor relación promotor/ metal [44].

6.1.c.I. Aplicación de algunos de los heteropolioxometalatos sintetizados en procesos de HDS

De acuerdo al marco teórico precedente, se han evaluado catalíticamente algunas de las fases de Anderson que fueran debidamente sintetizadas y caracterizadas dentro del Plan de Tesis propuesto. Se han seleccionado las fases conteniendo elementos como Al, Co, Te y Rh. Asimismo se analizó la interacción de las mismas con diferentes soportes catalíticos sintéticos y eventualmente naturales.

La selección de las fases tipo Anderson se basó en la estructura planar del heteropolianión [45,46], entendiendo que la adsorción sobre el soporte se vería beneficiada por esta característica. A modo comparativo se estudió también el compuesto dimérico relacionado estructuralmente con el tipo Anderson $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, [47] a fin de analizar el comportamiento superficial con el soporte y la disponibilidad de sitios activos.

Se analizó el efecto promotor [48,49] debido a la presencia de diferentes heteroátomos trabajando con algunas mezclas físicas de heteropolianiones así como con fases conteniendo heteroátomos sustituidos.

6.2. Procesos de Oxidación de sulfuros

6.2.a. Introducción

La presente tesis aborda la aplicación de algunos de los materiales estudiados en dos tipos de reacciones de oxidación de sulfuros aromáticos: La oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfóxido o sulfona utilizando como oxidante el H_2O_2 y la oxidación de dibenzotiofeno a la correspondiente sulfona, usando fundamentalmente *t*-BuOOH (figura 6-5).

El primer test es ampliamente utilizado en el campo de la industria farmacéutica a los fines de obtención selectiva de sulfóxidos o sulfonas aromáticas de gran interés como reactivos químicos “comodity” y fármacos.

El segundo, es particularmente estudiado en la industria petroquímica como un método alternativo para la desulfurización de un componente del gasoil y se denomina “Desulfurización oxidativa” (ODS).

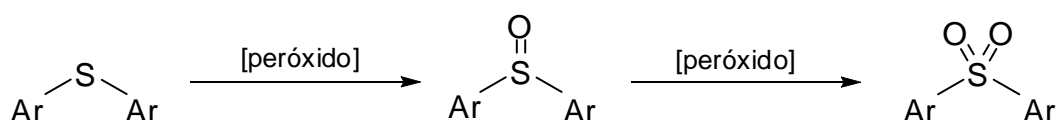


Figura 6-5: Esquema general de reacción para la oxidación de sulfuros.

6.2.b. Oxidación Selectiva de difenisulfuro (DFS)

Los sulfóxidos, (productos intermediarios de la oxidación de sulfuros), y las sulfonas son sustancias de interés en la industria química como “comodity” y en muchos casos en la industria farmacéutica [50, 51]. Los sulfóxidos orgánicos son intermediarios muy utilizados en la obtención de una amplia gama de moléculas biológicamente activas [52], incluyendo agentes terapéuticos como antiulcerales [53], antibacterianos, fungicidas [54], antihipertensivos [55], cardiotónicos [56], vasodilatadores [57] y psicotrópicos [58]. Son también utilizados como intermediarios para lubricantes industriales y para llevar a cabo transformaciones en química orgánica, como adiciones de Michael, formación de enlaces C–C, reducciones carbonílicas, reacciones de Diels-Alder, etc. [59].

En la literatura es posible encontrar numerosos artículos acerca de la síntesis y aplicación de dichas sustancias [60-63]. En general la oxidación de sulfuros a sulfóxidos posee menor velocidad de conversión que la de sulfóxido a sulfona; este hecho constituye un inconveniente para la síntesis de varias drogas farmacéuticas actualmente muy difundidas que requieren menos de 0.5 % de sulfonas en su formulación como

rabeprazol, lansoprazol, omeprazol etc. En este sentido el proceso de separación de sulfóxido - sulfona constituye un obstáculo que debe ser minimizado.

Por su parte, las sulfonas, son utilizadas en la obtención de moléculas más complejas y sofisticadas [64], empleándose como estabilizadores de α -radicales [65], α -aniones [66] y sintones catiónicos [67].

Por otro lado, la mayoría de los procedimientos reportados resultan agresivos desde el punto de vista ambiental y operativamente drásticos, involucrando varios reactivos contaminantes y largos tiempos de reacción. Por tal motivo se ha visto la necesidad de implementar nuevas tecnologías compatibles con el medio ambiente. Recientemente se han reportado trabajos en los que se utilizan portadores de oxígeno como el peróxido de hidrógeno que permite realizar reacciones en solución acuosa (en batch) ó el peróxido de *tert*-butilo (*t*-BuOOH) que permite reacciones de oxidación desulfurantes (ODS) en solución orgánica tanto en batch como en reactores de lecho fijo [63]. Dichos reactivos no sólo producen residuos “limpios”, sino que también posibilitan el acceso directo al oxígeno, resultan simples en su almacenamiento y de bajo costo en su operación, producción y transporte.

6.2.b.I. Métodos para la Oxidación selectiva de sulfuros

Existen en la literatura una gran cantidad de protocolos para la preparación de sulfonas por oxidación directa de sulfuros, la mayoría de ellos emplean reactivos similares a los utilizados en la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos, pero en condiciones de reacción más drásticas. Los mismos incluyen el uso de reactivos como: ácido nítrico, tetróxido de dinitrógeno, ácido crómico, dióxido de manganeso, ozono, perácidos, dióxido de selenio, periodato de sodio, yodo hipervalente y perborato de sodio, entre otros [68].

6.2.c. Desulfurización Oxidativa (ODS)

Actualmente la desulfurización oxidativa (ODS) es considerada una alternativa promisorio en la desulfurización intensiva del fuel-oil. Comparada con el proceso de hidrodesulfurización (HDS) convencional, la ODS se puede realizar en condiciones menos agresivas, es posible trabajar a presión atmosférica y temperatura ambiente [38, 69].

En dicho proceso oxidativo, el azufre divalente del dibenzotiofeno (DBT) o difenilsulfuro (DFS) por ejemplo, puede oxidarse mediante adición electrofílica de oxígeno, en una primera instancia hacia azufre tetravalente, sulfóxidos, y en una segunda etapa se oxidan a azufre hexavalente, sulfonas. En especial el DBT que se encuentra en el fuel-oil es difícil de remover por procesos de HDS convencionales [70]. Las propiedades físicas y químicas de estas especies son considerablemente diferentes a las de los hidrocarburos del fuel-oil. Por ejemplo, las sulfonas pueden removerse fácilmente mediante operaciones relativamente sencillas como la destilación, extracción con solventes, adsorción, etc.

6.2.c.I. Métodos para ODS

Aida y col. han reportado la utilización de peroxiácidos como oxidantes efectivos [71, 72], *Collins y col.* han obtenido excelentes conversiones de DBT utilizando sistemas ácido fosfotúngstico/ peróxido de hidrógeno [73]. Del mismo modo, *Dolbear y col.* han podido remover eficientemente componentes sulfurados refractarios utilizando ácido peroxiacético en presencia de catalizadores adecuados bajo condiciones de reacción de temperatura y presión ambientales [74-76].

Por otra parte, ha sido observado que la mayor parte del DBT contenido en gasoleos livianos (150 ppm de DBT y 145 ppm de 4.6-DMDBT) pueden ser oxidados a sulfonas en reactores batch en presencia de ozono [77].

En la mayoría de los métodos habituales de oxidación de sulfuros se generan contaminantes, ya que los reactivos involucrados son ácidos corrosivos, sustancias

tóxicas o peligrosas. Por tal motivo se ha visto la necesidad de implementar tecnologías compatibles con el medio ambiente. En este sentido, actualmente se reportan trabajos, así como estudiamos en nuestro laboratorio, en los que se utilizan otros portadores de oxígeno, como el peróxido de hidrógeno que permite realizar reacciones en solución acuosa. Sin embargo, este tipo de procesos están limitados a reactores batch, debido a que por lo general el oxidante es soluble en agua y se requiere un buen mezclado del sistema. Para que la ODS sea comercialmente viable es necesario tratar grandes cantidades de sustratos, lo cual es posible en sistemas continuos. Por lo tanto, en una primera etapa es necesario encontrar un oxidante adecuado soluble en solventes no polares (oil-solubles) [78]. En el marco de este estudio se encontró que el *t*-BuOOH, como oxidante, resultó ser apropiado para la oxidación de sulfuros en kerosene utilizando como catalizador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [69].

En la reacción de oxidación de DBT, la formación de la correspondiente sulfona puede ser esquematizada como se muestra en la figura 6-6. El sulfuro, DBT, reacciona con el *t*-BuOOH para dar el sulfóxido correspondiente, el cual reacciona nuevamente con el *t*-BuOOH dando la sulfona [79]; el *t*-BuOOH pasa en el proceso redox a *tert*-butilalcohol (*t*-BuOH). Según *Sheldon* el mecanismo involucra intermediarios peróxidos – Metálicos (*metal peroxides*) formados a partir de la reacción de un grupo oxometálico con el alquil hidroperóxido [79].

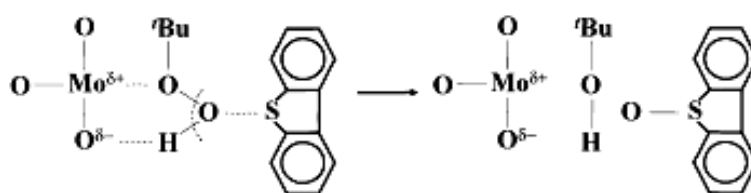


Figura 6-6: Esquema de mecanismo de reacción para la oxidación de DBT

6.2.d. Catalizadores para oxidación de sulfuros aromáticos

En lo que se refiere a los catalizadores para oxidación de sulfuros aromáticos, la variedad es muy amplia y generalmente son de tipo redox. Básicamente, se generan a

partir de precursores oxídicos de metales de transición como Mo y/o W que pueden actuar como “bulk” o soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como el ya mencionado $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ampliamente utilizado en ODS. En oxidación selectiva también podemos citar los siguientes ejemplos: H_2WO_4 y $\text{Na}_2\text{WO}_4 + [(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Cl}$ [80]. También resultan activos en forma de sales de relativa complejidad y de heteropolíácidos de W: $\text{K}_{12}\text{WZnMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2 + [\text{CH}_3(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{Cl}$ o bien, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} + (\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{Br}$ [69, 81, 82]. Como se observa, estos catalizadores no son convenientes ya que requieren procedimientos que conllevan el uso de solventes clorados que afectan tanto la salud humana como el medioambiente. Respecto al rol que juegan dichos catalizadores y los mecanismos para explicar la oxidación del azufre en presencia de un grupo peroxo, existen en la literatura algunos reportes, en particular atribuidos a D. Wang *et al.* [38, 69].

En el marco de la presente tesis se explora el comportamiento catalítico en la oxidación de sulfuros aromáticos en presencia de peróxido de hidrógeno y/o *t*-BuOOH de una serie de nuevos materiales oxídicos que podrían reemplazar a los catalizadores convencionales mediante procesos amigables al ambiente. Estos nuevos materiales son especies compuestas conteniendo heteropolianiones en matrices oxídicas de Al_{13} denominadas “compositos inorgánicos” cuya síntesis y caracterización se presentó en el Capítulo 4. Estas fases se obtuvieron por síntesis reticular en base a la técnica reportada por Ho Son y col. y no existía en la literatura ningún estudio acerca de sus propiedades catalíticas [78]. La fórmula propuesta: $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{AlMo}_6\text{O}_{24}](\text{OH}) \cdot 29.5 \text{H}_2\text{O}$ resulta por combinación del polioxocación: Al_{13} y HMA. Dado que la especie resultante mostró la presencia del HPOM Anderson $[\text{AlMo}_6]$, en el desarrollo de esta tesis se decidió innovar la síntesis utilizando directamente sales de tipo Anderson, XMo_6 con X= Al(III), Co(III), V(V), Rh(III), etc.. Asimismo se procedió a la síntesis a partir de otros iso y heteropolimetallatos: dodecamolibdocobaltato, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$; isopoli y heteropolitungstos como W_{12} , PW_9 , etc.

En la búsqueda de alternativas a los catalizadores convencionales, también se investigó en la oxidación de sulfuros el comportamiento catalítico de materiales oxídicos avanzados a base de alúmino-silicatos naturales. Los mismos se obtuvieron a partir de arcilla tipo bentonita, aplicando diferentes técnicas de funcionalización e

intercalación de arcillas (2:1 arcillas “pilareadas” y/o arcillas heteroestructuradas PCHs mediante la introducción de “moldes”). Asimismo han sido utilizados como soporte de iso y heteropolimolibdatos previa funcionalización. Estas especies porosas no sólo resultan económicamente ventajosas, también han resultado promisorias en diversos procesos como conversión de gas de síntesis, deshidrogenación de hidrocarburos, reacciones de NO_x, hidroxilación y oxidación de compuestos aromáticos [83-85].

REFERENCIAS: Capítulo 6

- [1] www.epa.gov
- [2] L. Cedeño Caero, E. Hernández, F. Pedraza, F. Murrieta, *Catal. Today*, 107–108 (2005) 564–569.
- [3] M. Breyse, J. L. Portefaix, M. Vriant, *Catal. Today*, 10 (4) (1991) 489-505].
- [4] L. Le Bihan, Thèse de Doctorat, Univ. des Sciences et Technologies de Lille, (1997).
- [5] E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 6642.
- [6] S. Kasztelan, et al., *Appl. Catal.*, 7 (1983) 91-112.
- [7] R. Prins, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds, 4 (1997) 1908-1928.
- [8] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.-P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2344.
- [9] E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.-P. Bonnelle, *J. Raman Spect.*, 17 (1986) 233.
- [10] Y. Okamoto, y col., *Appl. Catal. A: General*, 170 (1998) 329-342.
- [11] Y. Okamoto, y col., *Appl. Catal. A: General*, 170 (1998) 343-357.
- [12] Y. Okamoto, y col., *Appl. Catal. A: General*, 170, (1998) 359-379.
- [13] E. Payen, J. Barbillat, J. Grimblot, J.-P. Bonnelle, *Spectr. Lett.*, 11 (1978) 997.
- [14] M. L. Jacono, A. Cimino, G. C. A. Schuit, *Gaz. Chim. Ita.*, 103 (1973) 1281.
- [15] C. V. Cáceres, J. L. G. Fierro, M. N. Blanco, H. J. Thomas, *Appl. Catal.*, 10 (1984) 333.
- [16] C. Nivel, y col., *J. Catal.*, 87 (1984) 497-513.
- [17] N.-Y. Tøpsøe, H. Tøpsøe, *J. Catal.*, 75 (1982) 354-374.
- [18] J. A. R. van Veer, et al., *J. Catal.*, 133 (1992) 112-123.
- [19] J. A. R. van Veer, E. Gerkema, A. M. van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc., Chem. Común.*, 1684 (1987).
- [20] J. Grimblot, *Catal. Today*, 41 (1998) 111-128.
- [21] N. Spanos, A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, 145 (1994) 57-71.
- [22] L. Wang, W. K. Hall, *J. Catal.*, 66 (1) (1980) 251-255.
- [23] J. L. Brito, J. Laine, *J. Catal.*, 139 (2) (1993) 540-550.
- [24] J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *J. Phys. Chem.*, 107 (8), (2003) 1804-1813.

- [25] N. Spanos, L. Vordonis, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, 124 (2), (1990) 301-314.
- [26] A. Lycourghiotis, Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalyst. 6th international symposium, 1, (1994) 95-129.
- [27] J. L. Paulhiac, O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (24) (1993) 11602-11603.
- [28] J. B. d'Espinose de la Caillerie, M. Kermarec, O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (46) (1995) 11471-11481.
- [29] O. J. Goncharova, y col., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 16 (1981) 349-353.
- [30] O. J. Goncharova, A. A. Davidov, T. M. Yurieva, *Kinet. Catal.*, 25 (24), (1984) 124-129.
- [31] X. Carrier, J.F. Lambert, M. Che, *J. Am. Soc.*, 19, (1997) 10137-10146.
- [32] L. Le Bihan, y col., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94 (7), (1998) 937-940.
- [33] S. Eijsbout, "Hydrotreatment and Hydrocracking of oil fractions", (D. B. Eds.), Vol. 21, Elsevier, (1999).
- [34] M. Daage, R. R. Chianelli, *J. Catal.*, 149 (1994) 414.
- [35] P. Blanchard, "Thèse de Doctorat, Univ. des Sc.s et Technologies de Lille" (1995).
- [36] S. Kasztelan, *Langmuir.*, 6 (1990), 590.
- [37] E. Payen, J. Grimblot y S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.*, 91 6642, (1987).
- [38] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian in "Hydrosulfurization and Hydrodenitrogenation", Kodansha Scientific, Wiley/VCH, Tokio, New York, (1999).
- [39] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopolyoxometalates*, (Springer-Verlag), Berlin, New York, (1983).
- [40] M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry from topology via Self-assembly to Application*, Kluwer Academic Publishers, London (2001).
- [41] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 199.
- [42] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A: Gral.* 197 (2000) 79.
- [43] I. Pettiti, I. L. Botto, C. I. Cabello, S. Colonna, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A: Gral.*, 220 (2001) 113.
- [44] A. M. Maitra, N. W. Cant, *Appl. Catal.*, 48 (1989) 187-197.
- [45] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, VHC, Weinheim, (1997) 278.

- [46] C. I. Cabello, I. L. Botto, F. Cabrerizo, M. G. González, H. J. Thomas, *Ads. Sci. & Technol.*, **18** (7) (2000) 591-608.
- [47] C. I. Cabello, F. M. Cabrerizo, A. Alvarez, H. J. Thomas, *J. of Mol. Catal.: A Chem.*, **186** (2002) 89.
- [48] H. Tøpsøe, B. Clausen, N. Y. Tøpsøe, P. Zeuthen, *Catalyst Petroleum Refining 1989* (Elsevier), Amsterdam, **77** (1990).
- [49] D. Pirotte, J. M. Zabala, P. Grange, B. Delmon. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90** (1981) 1239.
- [50] S. Patai, Z. Rappoport, in “The Synthesis of Sulphones, sulphoxides, and Cyclic sulphides”, Wiley: New York, (1994).
- [51] E. Clark, Kirk-Othmer “Enciclopedia of Chemical Technology”, 4th ed., J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, Eds., Wiley: New York, **23** (1997) 134-146.
- [52] K. Kaczorowska, Z. Kolarska, K. Mitra, P. Kowalski, *Tetrahedron*, **61** (2005) 8315.
- [53] K. Lai, S. Lam, K. Chu, B. Wong, W. Hui, W. Hu, G. Lau, W. Wong, M. Yuen, A. Chan, C. Lai, J. Wong, *Engl. J. Med.*, **346** (2002) 2033.
- [54] C.;Perez-Giraldo, G.; R.; Cruz-Villalon, R. Sanchez-Silos, R. Martinez-Rubio, M. Blanco, A. Gomez-Garcia, *J. Appl. Microbiol.*, **95** (2003) 709.
- [55] B. Kotelanski, R. Grozmann, J. Cohn, *J. Clin. Pharmacol. Ther.*, **14** (1973) 427.
- [56] W. Parsons, B. Ramkumar, G. Stiles, *J. Am. Soc. Pharmacol. Exp. Ther.* (1988) 761.
- [57] S. Padmanabhan, R. Lavin, G. Durant, *J. Tetrahedron Asymmetry*, **11** (2000) 3455.
- [58] F. Lechin, B. Van der Dijs, B. Pardey-Maldonado, E. John, V. Jiménez, B. Orozco, S. Baez, M. Lechin, *J. Med.*, **31** (2000) 333.
- [59] N. Mahamuni, P. Gogate, A. Pandit, *Ultrasonics Sonochem.*, **14** (2007) 135.
- [60] S. Patai, Z. Rappoport, in “The Synthesis of Sulphones, sulphoxides, and Cyclic sulphides” John Wiley: New York (1994).
- [61] E. Clark, Kirk-Othmer, *Enciclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, Eds., Wiley: New York, **23** (1997) 134-146.
- [62] Lamberti, M. Hyodo, C. Pellechia, A. Scettri, R. Villano, A. Soriente, *Tetrahedron Lett.*, **47** (2006) 7233–7235.
- [63] K. Sato, M. Aoki, X. Q. Zheng, R. Noyori, *Tetrahedron* **57** (2001) 2469–2476.

- [64] S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling, "The Chemistry of Sulphones and Sulfoxides"; John Wiley & Sons: Chichester, (1988).
- [65] L. Paquette, Syntlett., (2001) 1.
- [66] C. Nájera, J. Sansano, Recent. Res. Devel. Org. Chem., 2 (1998) 637.
- [67] R. Chinchilla, C. Nájera, Recent. Res. Devel. Org. Chem., 1 (1997) 437.
- [68] R. S. Varma, R. K. Saini, H.M. Meshram. Tetrahedron Letters, 38 (1997) 6525-6528.
- [69] D. Wang, E. W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, Appl. Catal. A: Gen., 253 (2003) 91.
- [70] L. Yang, J. Li, X. Yuan, J. Shen, Y. Qi, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 262 (2007) 114–118.
- [71] T. Aida, Shokubai, 37 (1995) 243.
- [72] T. Aida, D. Yamamoto, Prep. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 39 (1994) 623.
- [73] F. M. Collins, A. R. Lucy, C. Sharp, J. Mol. Catal. A: Chem., 117 (1997) 397.
- [74] S. E. Bonde, W. Gore, G. E. Dolbear, E. R. Skov, Prep. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 45 (2) (2000) 364.
- [75] S. E. Bonde, W. Gore, G. E. Dolbear, Prep. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 44 (2) (1999) 199.
- [76] G. E. Dolbear, E. R. Skov, Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 45 (2) (2000) 375.
- [77] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, Sekiyu Gakkaishi, 42 (1999) 315.
- [78] J. Ho Son, H. Choi, Y. Uk Kwon, J. Am. Chem. Soc., 122, (2000) 7432S.
- [79] R. A. Sheldon, J. Mol. Catal., 7 (1980) 107.
- [80] H. S. Schultz, H. B. Freyermuth, S. R. Buc, J. Org. Chem. **28** (1963), 1140.; Z. Stec, J. Zawadiak; A. Skibinski, G. Pastuch, *Polish. J. Chem.*, **70** (1996) 1121.
- [81] R. Neumann; D. Juwiler; *Tetrahedron*, **52**, (1996) 8781.
- [82] F. M. Collins; A. R. Lucy; C. Sharp, *J. Mol. Catal.*, **117** (1997) 397.
- [83] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, Sekiyu Gakkaishi, 44, (2001).
- [84] A. Gil, L. M. Gandia, M. A. Vicente, Catal. Rev. Sci. Eng., 42 (2000) 145–212.
- [85] K. Bahranowski, J. Janas, T. Machej, E. M. Serwicka, L. Vartikian, Clay Miner., 32 (1997) 665.

Capítulo 7:

**CARACTERIZACIÓN
FISICOQUÍMICA DE
CATALIZADORES**

7.1. Caracterización de Catalizadores a base de heteropolianiones tipo Anderson soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Dadas las propiedades estructurales y térmicas de las fases de Anderson preparadas en esta tesis se decidió profundizar su estudio como precursores aptos para hidrotratamiento especialmente aquellas fases conteniendo Co y Rh. Para ello se diseñaron y prepararon sistemas soportados en alúmina con el fin de verificar el efecto promotor de los heteroátomos en la actividad del Mo. Se emplearon técnicas estudiadas previamente en nuestros laboratorios como la impregnación en equilibrio de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando mezclas de fases y fases sustituidas, tal como se describió en la sección experimental. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

7.1.a. Preparación de Catalizadores a base de TeMo_6 y CoMo_6 soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La adsorción del Mo sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha sido estudiada en décadas pasadas a partir del estudio de la adsorción del HMA. Las isothermas de adsorción típicas obtenidas se deben a factores de interacción complejos presentes en las soluciones acuosas de molibdatos. De esta manera, deben tenerse en cuenta las diferentes especies de molibdeno presentes junto con las diferentes formas de distribuirse éste en la superficie de la alúmina, como monocapa o multicapa [1].

La utilización de soluciones de fases de Anderson, para la impregnación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resulta ventajosa debido a la presencia de una sola especie de Mo en solución: el heteropolianión planar XMo_6 , en concentraciones que pueden variar entre 1.5 y 15 mg Mo/ml. El tamaño del heteropolianión de estructura planar, asegura la formación de una monocapa de éste sobre la superficie del soporte con el recubrimiento de todos los sitios de interacción en la superficie de la alúmina. Cuando se tienen concentraciones mayores es de esperar que ocurra la formación de “clusters” y recubrimientos de multicapas.

Como se mencionó anteriormente, las fases de Anderson de fórmula: $[XMo_6O_{24}H_6]^{n-}$ con $M = Mo$, y $X = Co, Cr, Al, Te, Ni$, etc. (XMo_6), de estructura planar, se adsorben sobre alúmina respondiendo a una isoterma del tipo Langmuir [2, 3].

En la figura 7-1 se observan las isotermas tipo Langmuir para las fases de $CoMo_6$ y $TeMo_6$ realizadas en el marco de esta tesis en base a los datos obtenidos por AAS y el balance de masas antes descripto. La estructura planar de la fase Anderson de $Co(III)$, interacciona con el soporte formando una monocapa con una concentración de Mo de $8.44 \text{ gMo} / 100 \text{ g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ equivalente a $2.3 \text{ átomos de Mo} / \text{nm}^2$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [4].

Posteriormente se prepararon catalizadores simples $CoMo_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $TeMo_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mixtos $[CoMo_6 + TeMo_6]/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el fin de obtener catalizadores con cantidades variables de $Co(III)$ manteniendo aproximadamente constante la cantidad de Mo como se indicó en la tabla 2-1 de la Sección experimental. Se seleccionó la fase de $TeMo_6$ teniendo en cuenta su buena solubilidad y la neutralidad del heteroátomo en las reacciones de HDT. La preparación se llevó a cabo intentando obtener catalizadores con 8 a 10 % de Mo ($\text{gMo adsorbido} / 100 \text{ g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $C_{ad}Mo$) y distintas cantidades de Co (adsorbido) $C_{ad}Co_e$ (con $e = \text{experimental}$) entre 0 y 0.8 %.

En la tabla 7-I, se indica la composición química de los catalizadores obtenidos. Estos resultados se obtuvieron empleando el método de análisis químico de Mo por Absorción Atómica seguido de un balance de masas como se describió en la sección experimental. Teniendo en cuenta que la relación de concentración teórica en masa de $Co:Mo$ para las fases de Anderson es de un valor de 1:10, se calculó la cantidad de Co teórica ($C_{ad}Co_c$, $c = \text{calculado}$) que debería adsorberse si la adsorción de $CoMo_6$ ocurriera respetando dicha relación y sin tener en cuenta la presencia del Te . Finalmente se calculó la relación $[Co]/[Mo]$ con los valores $C_{ad}Mo$ y $C_{ad}Co_e$ experimentales. La concentración de Mo adsorbido para cada muestra, oscila entre 8 y 10 %, lo cual indica que la cantidad total de precursor adsorbido es constante, aunque las fases de Anderson de Co y de Te difieren en el grado de adsorción en el soporte. Por otro lado, la fase de Te presenta mejor solubilidad que la de Co . En la tabla 7-I se puede observar que la relación entre el Co adsorbido calculado y el experimental ($C_{ad}Co_c$ y $C_{ad}Co_e$) es lineal, lo que indica que la adsorción de $CoMo_6$ y $TeMo_6$ se realiza en forma independiente. Este hecho sugiere también, que no existe una adsorción preferencial por parte de las

especies, las cuales mantienen la relación de composición original ($X:Mo = 1:10$ con $X = Co$ y/ó Te) como se verifica en las soluciones finales y en el contenido de metal adsorbido.

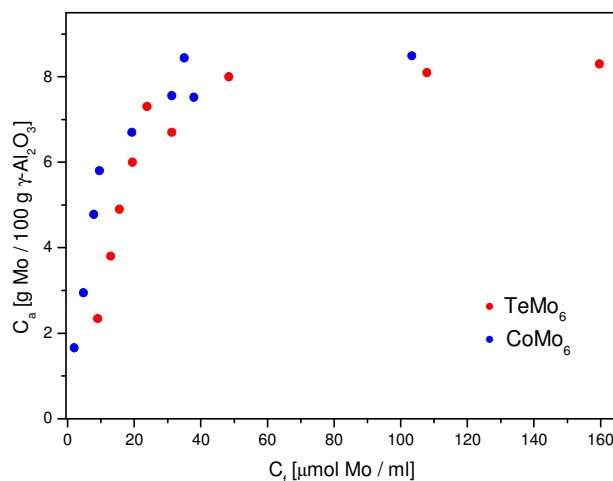


Figura 7-1: Isoterma de Adsorción para las fases CoMo_6 y TeMo_6 , expresada en concentración de Mo adsorbido, C_{ad} (g Mo/ 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Tabla 7-I: Datos de las concentraciones de Mo y Co en las soluciones impregnantes y el contenido de Mo y Co adsorbido medidos por AAS.

| Cat. | $C_i\text{Mo}$ | $C_f\text{Mo}$ | $C_{ad}\text{Mo}$ | $C_t\text{Mo}$ | $C_i\text{Co}$ | $C_f\text{Co}$ | $C_{ad}\text{Co}_e$ | $C_{ad}\text{Co}_c$ | [Co]/ [Mo] |
|------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|------------|
| 1 | 10.43 | 3.36 | 8.50 | 8.83 | 1.04 | 0.37 | 0.80 | 0.80 | 0.09 |
| 2 | 12.63 | 5.48 | 8.50 | 9.05 | 0.76 | 0.35 | 0.50 | 0.48 | 0.060 |
| 3 | 13.87 | 4.89 | 9.50 | 9.98 | 0.50 | 0.24 | 0.30 | 0.28 | 0.030 |
| 4 | 13.12 | 4.70 | 10.00 | 10.50 | 0.25 | 0.08 | 0.20 | 0.15 | 0.020 |
| 5 | 11.32 | 4.65 | 8.00 | 8.46 | - | - | - | - | - |

C_i o C_f : Concentraciones iniciales y finales en las soluciones de impregnación ($\mu\text{mol/ml}$).

C_t : contenido total de Mo expresado en g Mo/ 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$C_{ad}M$, $M = Mo$ o Co : cantidad de metal adsorbido expresado en g M/ 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$C_{ad}Co_e$ y $C_{ad}Co_c$: cantidad de Co adsorbido calculado y experimental expresado en g Co/ 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7.1.b. Catalizadores a base de RhMo_6 soportada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

7.1.b.I. Estudio de la Isoterma de adsorción de RhMo_6 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la Figura 7- 2 se presenta la isoterma de adsorción de la Fase de RhMo_6 , en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

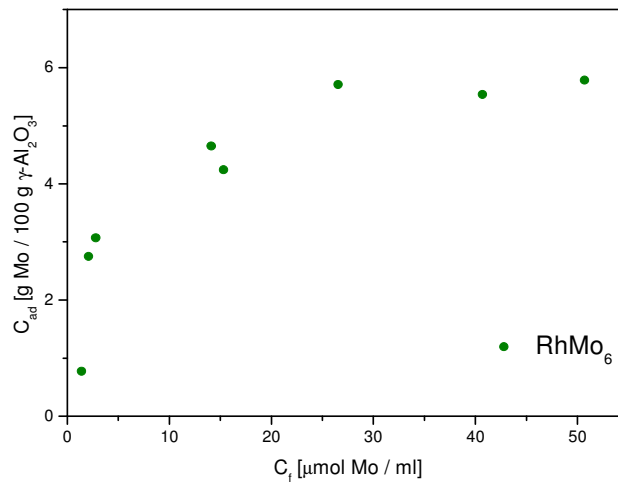


Figura 7-2: Isoterma de Adsorción de RhMo_6 , expresada en concentración de Mo adsorbido, C_{ad} (g Mo/ 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Al igual que para otras fases Anderson estudiadas previamente, la forma de la curva responde al modelo de Langmuir, de acuerdo a un incremento de C_{ad} con el aumento de C_f hasta alcanzar valores constantes de C_{ad} [2, 3].

7.1.b.II. Preparación de catalizadores a base de RhMo_6 y $(\text{Al}_{1-x}\text{Rh}_x)\text{Mo}_6$ soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La preparación de los catalizadores se realizó de manera similar que para las fases de Co(III) y Te(VI), por co-impregnación en equilibrio de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con solución de RhMo_6 pura y mixta como se describió en la sección experimental. Asimismo se preparó un catalizador utilizando la solución sólida previamente estudiada y caracterizada $(\text{Al}_{0.75}\text{Rh}_{0.25})\text{Mo}_6$. Como en el caso mencionado, se seleccionó la fase de AlMo_6 , dada la neutralidad del Al(III) en HDT y la posibilidad de formación de la solución sólida.

Además se preparó un sistema combinado $[\text{RhMo}_6 + \text{AlMo}_6]/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al igual que para las fases de Co(III) y Te(VI), utilizando una mezcla de soluciones AlMo_6 y RhMo_6 (relación 0.5:0.5) correspondientes, con el objetivo de analizar el efecto sinérgico del Rh en el proceso.

En la tabla 7-II A y B se presentan los valores obtenidos para la realización de las isothermas de adsorción ambas fases AlMo_6 y RhMo_6 . Se encontró que para las fases puras la concentración de Mo adsorbida alcanza un valor cercano al 7 %, mientras que para los sistemas combinados, se observa una monocapa de hasta 6 % Mo_{ads} y hasta 1.2 % de Rh_{ads} .

Tabla 7-II: Datos de las concentraciones de Mo y X= (A) Al y (B) Rh en las soluciones impregnantes y el contenido de Mo y X adsorbido medido por AAS y posterior cálculo por balance de masas.

(A)

| $\text{AlMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $C_i\text{Mo}$ | $C_f\text{Mo}$ | $C_{ad}\text{Mo}$ | $C_t\text{Mo}$ | $C_i\text{Al}$ | $C_f\text{Al}$ | $C_{ad}\text{Al}_e$ | $C_{ad}\text{Al}_c$ |
|--|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 33.09 | 27.62 | 6.30 | 6.59 | 3.38 | 3.37 | 0.29 | 0.40 |
| 2 | 21.01 | 16.26 | 5.47 | 6.64 | 1.71 | 1.70 | 0.26 | 0.35 |
| 3 | 11.07 | 8.13 | 4.09 | 4.17 | 0.82 | 0.81 | 0.19 | 0.31 |
| 4 | 7.62 | 5.21 | 2.77 | 2.82 | 0.34 | 0.33 | 0.13 | 0.17 |
| 5 | 4.06 | 2.76 | 1.50 | 1.53 | 0.11 | 0.11 | 0.07 | 0.086 |

(B)

| $\text{RhMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $C_i\text{Mo}$ | $C_f\text{Mo}$ | $C_{ad}\text{Mo}$ | $C_t\text{Mo}$ | $C_i\text{Rh}$ | $C_f\text{Rh}$ | $C_{ad}\text{Rh}_e$ | $C_{ad}\text{Rh}_c$ |
|---|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 112.36 | 53.78 | 6.75 | 6.80 | 13.72 | 3.27 | 1.3 | 1.47 |
| 2 | 65.25 | 32.39 | 3.78 | 3.81 | 14.09 | 4.74 | 1.1 | 1.20 |
| 3 | 52.74 | 15.93 | 4.24 | 4.25 | 9.46 | 2.18 | 0.9 | 0.67 |
| 4 | 29.60 | 2.98 | 3.07 | 3.07 | 6.52 | 0.60 | 0.7 | 0.55 |
| 5 | 26.06 | 2.23 | 2.75 | 2.75 | 4.08 | 0.05 | 0.5 | 0.49 |
| 6 | 8.13 | 1.49 | 0.77 | 0.77 | 2.43 | 0.06 | 0.3 | 0.13 |
| $(\text{Rh}_{0.25}\text{Al}_{0.75})\text{Mo}_6$ | 109.50 | 55.14 | 6.31 | 6.31 | 5.37 | 3.00 | 0.29 | 0.28 |

C_i o C_f : Concentraciones iniciales y finales en las soluciones de impregnación de Mo y X expresado en $\mu\text{mol/ml}$.

C_t : contenido total de Mo expresado en g Mo/100 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$C_{ad}M$ con $M= \text{Mo, Rh o Al}$: cantidad de metal adsorbido expresado en g M/ 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$C_{ad}X_e$: cantidad de Rh adsorbido calculado y experimental expresado en g Rh/100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7.1.c. Obtención de los parámetros de adsorción de las Fases de Anderson soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Utilizando la correspondiente ecuación linealizada de la ecuación de Langmuir, y mediante el análisis de los datos a partir de la regresión lineal, es posible obtener los parámetros de absorción como el número de **sitios activos** (S) y la **constante de equilibrio de adsorción** (K_{ad}) según la siguiente expresión:

$$C_f/C_{ad} = 1/(K_{ad} \cdot S) + C_f/S$$

Así, es posible obtener dichos parámetros para todas las fases a partir de las gráficas mostradas en las figuras 7-3.

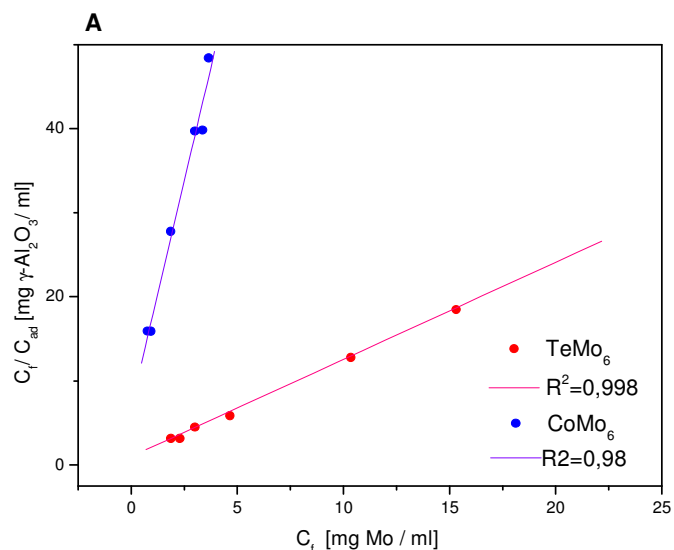


Figura 7-3 A: Representación gráfica de C_f/C_{ad} en función de C_f de Mo, forma linealizada de la Ecuación de Langmuir ($C_f/C_{ad} = 1/(K_{ad} \cdot S) + C_f/S$) para las fases CoMo₆ y TeMo₆.

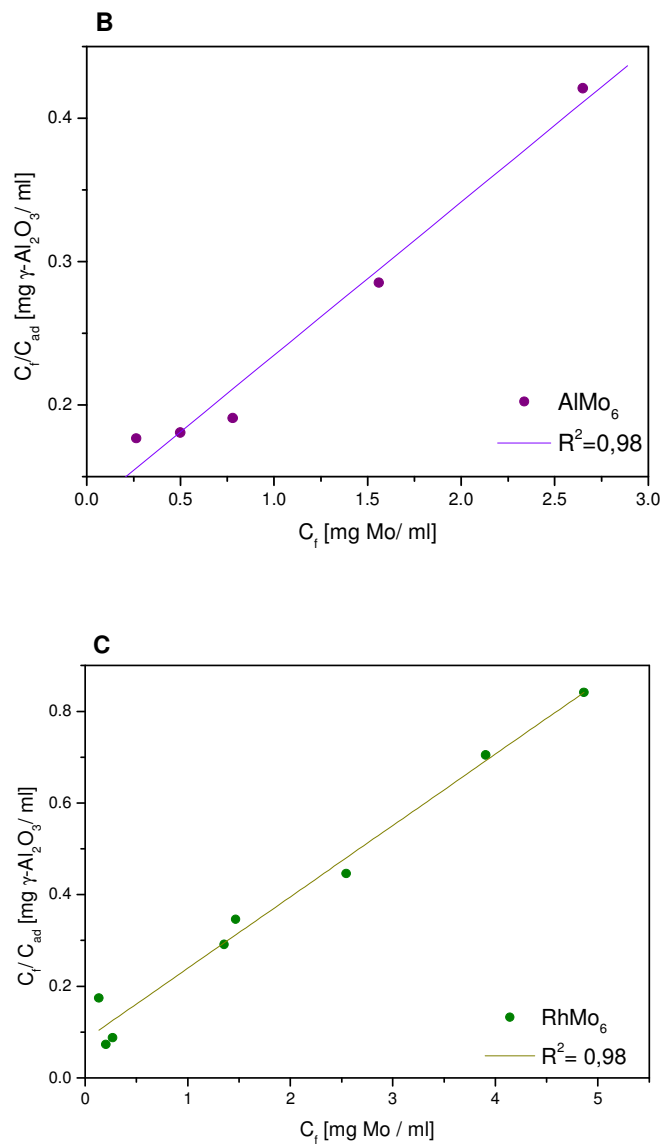


Figura 7-3 B y C: Representación gráfica de la C_f/C_{ad} en función de la C_f de Mo, forma linealizada de la Ecuación de Langmuir ($C_f/C_{ad} = 1/(K_{ad}*S) + C_f/S$). B) para la fase AlMo₆; C) para la fase RhMo₆, soportadas sobre γ -Al₂O₃ (concentración de Mo final (C_f) expresada en mgMo/ ml y Mo adsorbido, (C_{ad}) en mgMo/ mg γ -Al₂O₃).

En la tabla 7-III se presentan los parámetros correspondientes a la isoterma de adsorción obtenidas para los sistema en estudio, a modo comparativo se incluyen los datos correspondientes al HMA soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1].

Tabla 7-III: Parámetros de Adsorción para los sistemas soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de XMo_6 , con $\text{X}=\text{Cr}$, Te , Co , Al y Rh , y HMA.

| Fase | K_{ad} (ml/ gMo) | S (gMo/ gsoporte) | $10^{20} S$ (átomos Mo/ g sop.) |
|-------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| HMA | 290 | 0.10 | 6.30 |
| TeMo ₆ | 980 | 0.09 | 5.60 |
| CoMo ₆ | 1374 | 0.09 | 5.60 |
| AlMo ₆ | 840 | 0.09 | 5.60 |
| RhMo ₆ | 1460 | 0.07 | 4.30 |

K_{ad} : constante de adsorción para el Mo; S : número de sitios activos en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

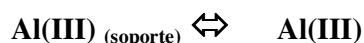
De acuerdo a los valores de K_{ad} es posible observar que algunas fases presentan mayor afinidad por el soporte. Este comportamiento se explica no solo por la estructura planar que presenta el heteropolianión, sino también por el tipo de heteroátomo y su afinidad por los sitios octaédricos del Al(III) del soporte. En el marco de este trabajo se encontró que la K_{ad} varía según $\text{RhMo}_6 > \text{CoMo}_6 > \text{TeMo}_6 - \text{AlMo}_6$, resultando para todos los casos mucho mayor que para el HMA, como se muestra en la tabla 7-III. Sin embargo para la fase conteniendo Rh(III) , el número de sitios activos resulta menor que el observado para las otras fases y el HMA. A partir de este estudio se puede sugerir que S disminuye al incrementarse el tamaño del heteroátomo, posiblemente debido a consideraciones geométricas o estéricas. Todos estos factores influyen en mayor o menor grado en los procesos de adsorción del heteropolianión planar.

Es ampliamente conocido que la impregnación de soluciones de iso y heteropolimolibdatos en alúmina involucra una serie de procesos homogéneos y heterogéneos que producen la *deposición de la fase aniónica* y reacciones secundarias como la *disolución del Al del soporte*, la *contra-difusión* y el *intercambio de los cationes* en juego [5, 6]. Los procesos que ocurren en la impregnación de fases tipo Anderson pueden describirse como:

1- *Deposición:*



2- *Disolución del soporte:*



3- *Contra- Difusión*



4- *Intercambio catiónico*



Así, el proceso de adsorción se encuentra gobernado por la reacción 1.-, siendo el proceso de *disolución* del Al(III) dependiente de las características del heteroátomo X presente. Para el caso de la fase de Co(III), las interacciones de *intercambio* y *contra difusión* parecen estar minimizadas, mientras que para la fase de Al(III), no están presentes [5]. Se puede concluir que la presencia de heteroátomos trivalentes de radios iónicos entre ($r_{\text{Al(III)}} = 0.50 \text{ \AA}$ y $r_{\text{Rh(III)}} = 0.66 \text{ \AA}$) permite una buena deposición sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido al posible intercambio entre X(III) y el Al del soporte.

7.1.d. Caracterización espectroscópica de los catalizadores a base de fases de Anderson soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

7.1.d.I. Caracterización espectroscópica por DRS UV-visible

En la figura 7-4 A se muestra comparativamente el espectro DRS UV-visible para las fases de Anderson de Co y Rh puras y soportadas. El espectro correspondiente a CoMo_6 , presenta en la región UV (200 - 350 nm) las bandas típicas de transferencia de carga (TC) $\text{Mo} \rightarrow \text{O}$ centradas en 270 nm características del Mo(VI) en entorno octaédrico. En la zona del visible (350 - 800 nm), se encuentran dos bandas de transición $d-d$ (spin-permitidas) correspondientes a la configuración del ión Co(III) (d^6) en entorno octaédrico regular, las cuales se conservan también en la especie soportada, figura 7-4 A. Estas bandas, ubicadas en 700 - 550 nm y 500 - 400 nm, respectivamente corresponden a las transiciones $d-d$ desde el estado fundamental $^1\text{A}_{1g}$ a los estados superiores $^1\text{T}_{g1}$ y $^1\text{T}_{2g}$ respectivamente.

El espectro de reflectancia difusa correspondiente a la fase soportada en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra, además de las bandas de TC, un corrimiento de los tránsitos $d-d$ hacia mayor energía, situación que sugiere una interacción con el soporte y un entorno ligeramente diferente para el heteroátomo (banda en 460 nm). El espectro revela que el heteropolianión se adsorbe sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin degradarse, debido a que el Co(III) presenta la misma configuración electrónica y el Mo(VI) presenta la banda típica en entorno octaédrico característica de las especies poliméricas, figura 7-4 A.

En lo que respecta a la fase de Rh(III) soportada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el espectro DRS, figura 7-4 B, presenta bandas menos intensas que las correspondientes a la fase pura. Es posible observar tanto las bandas correspondientes a la transferencia de carga del Mo(VI) en entorno octaédrico (~ 300 nm) como la banda a 400 nm de menor resolución correspondiente al Rh(III) . En este caso también es posible establecer la preservación de la estructura soportada [7, 8].

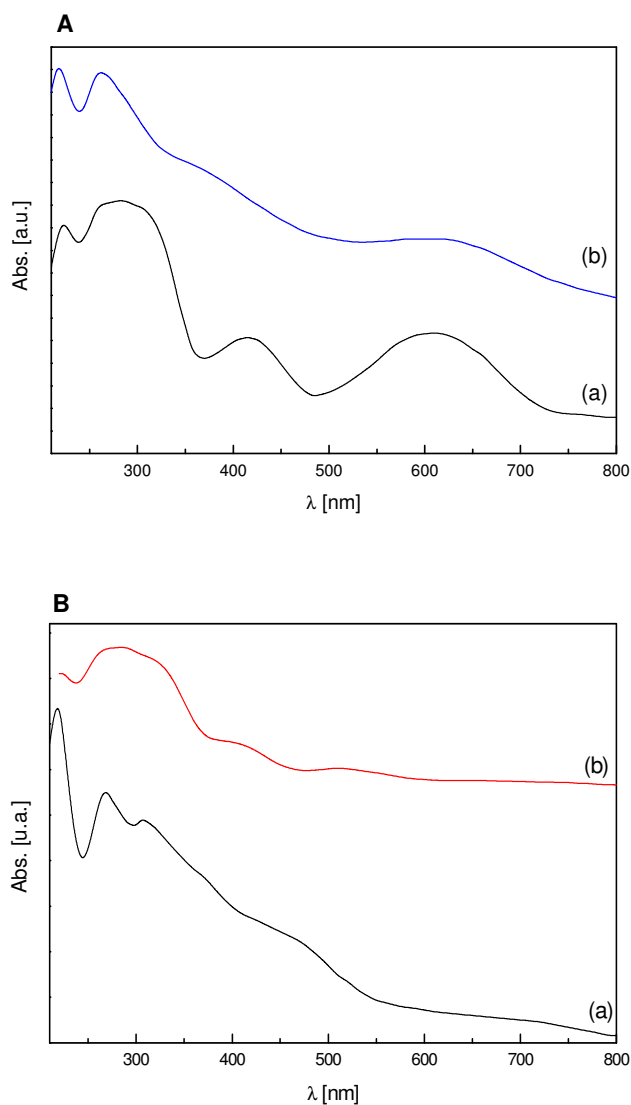


Figura 7-4: Espectros DRS comparativos de las fases Anderson: A) CoMo₆ (a) pura y (b) soportada sobre γ -Al₂O₃; y B) RhMo₆ (a) pura y (b) soportada sobre γ -Al₂O₃ (Rango entre 200 y 800 nm).

7.1.d.II. Caracterización mediante Microanálisis Raman

En la figura 7-5 se observan los espectros comparativos de las fases CoMo_6 , RhMo_6 y AlMo_6 puras y soportadas. En base a la asignación realizada en el Capítulo 3 (tabla 3-VI) para las fases puras, se observa que los modos de estiramiento correspondientes a los enlaces $\text{Mo}-\text{O}_{2t}$ surgen entre 1000 y 930 cm^{-1} , y los relativos a $\text{Mo}-\text{O}_b$ y $\text{Mo}-\text{O}_c$ entre 750 y 500 cm^{-1} , respectivamente [9]. De la comparación entre el espectro Raman de las fases puras y soportadas, se observa en general, el ensanchamiento de las líneas correspondiente al estiramiento $\text{Mo}-\text{O}_{2t}$ (946 cm^{-1} para la fase CoMo_6 , 947 cm^{-1} para el RhMo_6 y 944 cm^{-1} para AlMo_6) en las especies soportadas. Este efecto puede atribuirse a la interacción de la especie Anderson XMo_6 con el soporte, la cual puede generar una leve distorsión de la estructura planar simétrica [5, 9, 10] o a una descomposición parcial de la fase original con la correspondiente formación de la estructura Anderson de Al(III) , AlMo_6 , a partir de la “disolución” parcial del soporte, sugerido por la presencia de un hombro a 570 cm^{-1} , característica de los modos vibracionales de la especie AlO(Mo) [9]. De hecho, como se mencionó en el estudio de las isothermas de adsorción, durante el proceso de impregnación pueden ocurrir interacciones heteropolianión-soporte, formación de enlaces coordinativos de los iones con la superficie, disolución del Al(III) del soporte con formación de AlMo_6 , difusión del X(III) y reacción de éste en la superficie del soporte, etc. Por lo que no se descarta la posterior reprecipitación de AlMo_6 sobre el soporte, así como la difusión del Rh(III) para una posible formación de la solución sólida $[\text{Rh,Al}]\text{Mo}_6$ [5, 9, 11, 12].

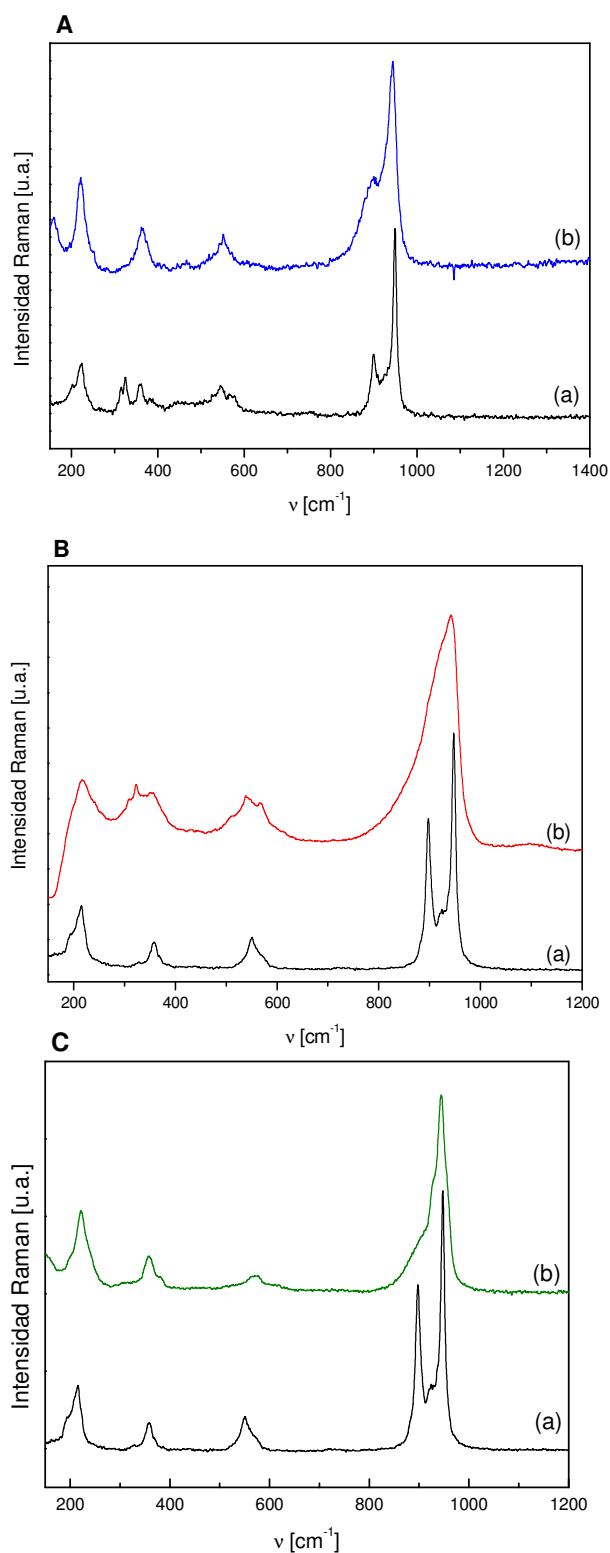


Figura 7-5: Espectros Raman comparativos entre 200 y 1200 cm⁻¹ de las fases Anderson: A) CoMo₆ (a) pura y (b) soportada sobre γ -Al₂O₃; B) RhMo₆ (a) pura y (b) soportada sobre γ -Al₂O₃ y C) AlMo₆ (a) pura y (b) soportada sobre γ -Al₂O₃.

7.1.e. Caracterización mediante TPR

La técnica de reducción térmica programada es una de las herramientas más utilizadas en el campo de la catálisis con el fin de caracterizar sistemas oxídicos conteniendo diversos metales.

En primer término se analizarán los sistemas soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a base de Co, Al y Te. En segundo lugar se discutirán los resultados obtenidos para la fase de Rh dada la alta reducibilidad que presenta el metal noble respecto a los demás heteroátomos estudiados.

En la figura 7-6 se muestran los diagramas de TPR de las fases de Co, Al y Te soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conteniendo una monocapa de Mo con C_{ad} entre 6 y 8 %. Se incluyó el diagrama correspondiente al sistema HMA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con fines comparativos.

Como se estableció en el Capítulo 3, para las fases sin soportar, el diagrama de TPR de molibdatos condensados, exhibe dos señales típicas de consumo de H_2 a medida que se incrementa la temperatura. Dichas señales corresponden básicamente a las etapas de reducción del Mo: I) $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(IV)}$ y II) $\text{Mo(IV)} \rightarrow \text{Mo}^0$ respectivamente. Sin embargo, en el presente diagrama, se observa que la temperatura y el ancho de las señales para las fases soportadas difieren apreciablemente de aquellos para las fases puras mostrados en el Capítulo 3. En la tabla 7-IV se comparan los datos de TPR de las fases puras y soportadas, así como de los productos intermediarios mayoritarios obtenidos a las diferentes temperaturas en condiciones de TPR para cada especie, los que fueron caracterizados por XRD y Microscopía electrónica y EDS. Se incluyeron además los datos para el HMA con fines comparativos.

La presencia de tales intermediarios, como los óxidos MoO_x ($x < 3$) (Mo_4O_{11} como especie minoritaria y MoO_2 como mayoritaria), molibdatos metálicos ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoMoO_4) y un probable óxido de valencia mixta Te-Mo, pudo ser detectada por Rayos X a pesar de la baja cristalinidad tanto de las fases no soportadas como de las soportadas.

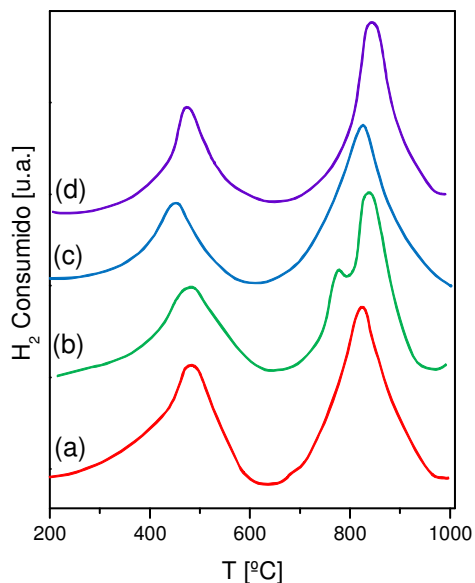


Figura 7-6: Diagrama TPR comparativo para las fases (a) TeMo_6 , (b) AlMo_6 , (c) CoMo_6 y (d) HMA soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre temperatura ambiente y 1000 °C.

Tabla 7-IV: Temperaturas y productos correspondientes de las principales señales de TPR de las fases de Anderson puras y soportadas.

| Fase | Soportada (T °C) | Intermediarios ^a | No soportada (T °C) | Intermediarios ^a |
|-------------------------|---------------------|--|-------------------------|--|
| TeMo₆ | 503, 843 | $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, (~450°C) MoO_2 | 391*, 473, 666, 937 | $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, (~473°C) MoO_2 |
| CoMo₆ | 467, 845 | MoO_2 , CoAl_2O_4 | 430*, 500, 610, 848 | MoO_2 , CoMoO_4 |
| AlMo₆ | 485, 801*, 862 | MoO_2 , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, Mo_4O_{11} | 400*, 586, 842*, 990 | Mo_4O_{11} , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, MoO_2 |
| HMA | 490, 872 | MoO_2 | 500*, 730, 850 | MoO_2 |

^a Especies intermedias mayoritarias a las temperaturas de reducción de la primera y más intensa señal. * Señales muy débiles.

La distribución de especies en la superficie del soporte es compleja, dependiente de factores estructurales y químicos, los que afectan la fuerza de la interacción soporte-monocapa [13]. En relación a los factores estructurales se puede observar que la diferencia de temperatura entre los picos para la primera etapa de reducción de fases de Anderson no soportadas y los de las fases soportadas alcanzan los 100 °C (siendo la simetría de estas especies D_{3d}), mientras que la diferencia entre los picos correspondientes al HMA soportado y no soportado alcanza los 240 °C (siendo esta especie de simetría C_{2v}). En una primera aproximación, esta diferencia puede ser atribuida a la carga y al radio iónico del heteroátomo si bien deben tenerse en cuenta sus propiedades ácidas y capacidad redox. Tales características tienen influencia en la interacción entre el heteroátomo y el soporte en adición a las interacciones que ocurren con los grupos OH básicos en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ las que han sido objeto de varios estudios [14]. Estas últimas reacciones que se extienden dependiendo de la basicidad de la superficie del soporte, cuya naturaleza es Brönsted, también juegan un rol importante en la interacción adsorptiva del heteroátomo.

Finalmente, la similitud entre la temperatura de la primera señal TPR para el HMA y el correspondiente a la fase AlMo_6 soportados, provee una evidencia concreta para demostrar la disolución de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como consecuencia del contacto de este soporte con una solución conteniendo molibdatos octaédricos condensados, de manera que, en la superficie del sistema HMA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es posible la formación de entidades AlMo_6 .

En el caso de la fase RhMo_6 soportada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la técnica de TPR resulta de interés para estudiar la interacción del heteropolianión con el soporte y la influencia que ejerce el heteroátomo Rh en la reducibilidad del Mo. En la figura 7-7 se comparan los diagramas de la fase pura, la soportada en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y la correspondiente a la fase de AlMo_6 . Mientras que esta última presenta dos picos correspondientes a las dos etapas de reducción del Mo ($\text{Mo(VI)} \xrightarrow{(1)} \text{Mo(IV)} \xrightarrow{(2)} \text{Mo}^0$), como se explicó anteriormente para el resto de fases puras y soportadas, los perfiles de las especies a base de RhMo_6 pura y soportada, presentan sólo una señal intensa por debajo de 300 °C y las otras son de baja intensidad entre 400 y 800 °C. El primer pico de alto consumo de H_2 puede ser atribuido no sólo a la rápida reducción de Rh(III) a Rh^0 sino a la incipiente reducción del Mo, que continúa a medida que aumenta la temperatura para finalizar alrededor de

750 °C. Este tratamiento involucra un efecto sinérgico, ejercido por el Rh, cuyas partículas metálicas generadas a baja temperatura, aceleran la reducción del Mo de acuerdo al modelo mencionado en el Capítulo 3. Se observa que dicho efecto sinérgico comienza a manifestarse en la fase soportada a menor temperatura aún que para la fase pura posiblemente debido al Rh con menor interacción en la superficie [5].

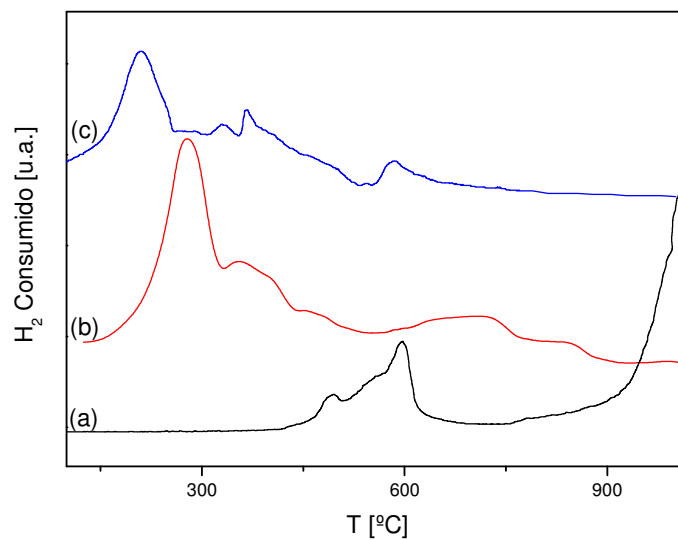


Figura 7-7: Diagramas de TPR entre T. ambiente y 1000 °C de: (a) AlMo₆, (b) la fase pura RhMo₆ y (c) el catalizador RhMo₆/γ-Al₂O₃.

7.2. Catalizadores a base de iso y heteropolianiones soportados sobre bentonita pura y modificada químicamente

7.2.a. Preparación de los catalizadores

En el presente Capítulo se analizan los resultados de la caracterización de los materiales PILC y PCH, impregnados y funcionalizados a los fines de obtener soportes adecuados para la adsorción de iso y/o heteropolimolibdatos del tipo: $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$.

En base a los estudios realizados acerca de la interacción de fases de Anderson, con alúmina y la matriz de Al_{13} en el caso de los “compositos” inorgánicos, se decidió abordar la preparación de sistemas soportados en bentonita modificada químicamente.

Con el objeto de estudiar la adsorción del Mo, se seleccionó la fase de Anderson de Al(III) como heteropolianión y el HMA como isopolianión a efectos comparativos. Esta elección se realizó con el fin de poder correlacionar los resultados con aquellos que mostraron la formación de la fase AlMo_6 en la superficie de la alúmina o anclada a la matriz del policatión Al_{13} , luego de la interacción de ambos sistemas con el HMA.

La preparación de los catalizadores se realizó de la manera descrita en la sección experimental, por co-impregnación en equilibrio de las arcillas puras y modificadas, utilizando soluciones acuosas de HMA y AlMo_6 .

En la tabla 7-V se muestran los datos de concentración de Mo obtenidos a partir del contenido de Mo en las soluciones de impregnación medidos por AAS y calculados a partir de balances de masas.

Tabla 7-V: Datos correspondientes las concentraciones de Mo en las soluciones impregnantes y el contenido de Mo adsorbido medidos por AAS.

| CATALIZADOR | C _i | C _f | C _{ad} | CATALIZADOR | C _i | C _f | C _{ad} |
|----------------------------|----------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| HMA/ Bentonita | 16.05 | 14.40 | 2.0 | AlMo ₆ / Bentonita | 16.00 | 15.40 | 0.75 |
| HMA/ PILC | 16.05 | 9.90 | 1.6 | AlMo ₆ / PILC | 16.00 | 14.50 | 1.8 |
| HMA/ PCH | 16.05 | 15.20 | 1.0 | AlMo ₆ / PCH | 16.00 | 15.10 | 1.1 |
| HMA/ Al ₁₃ -PCH | 16.05 | 15.40 | 4.4 | AlMo ₆ / Al ₁₃ -PCH | 16.00 | 12.20 | 4.6 |

C_i o C_f: Concentraciones iniciales y finales en las soluciones de impregnación de Mo o Co expresado en **mg Mo/ ml**.

C_t: contenido total de Mo expresado en g Mo/ 100 g de soporte.

C_{ad}: cantidad de Mo adsorbido expresado en g Mo/100 g soporte.

En general se observa muy baja adsorción de Mo para todos los sistemas. Los materiales conteniendo un exceso de Al (Al₁₃-PILC/ PCH) muestran mayor contenido del metal confirmando que una superficie con grupos Al-OH resulta más efectiva para la interacción con polioxoaniones.

7.2.b. Análisis por difracción de polvos por Rayos X: XRD

En la figura 7-8 se presenta a modo comparativo los diagramas de XRD para los materiales PILC y PCH impregnados con HMA y AlMo₆. Puede observarse que la interacción con el iso y heteropolianión no genera cambios apreciables en la estructura de los sistemas utilizados como soporte, si se comparan con los diagramas presentados en el Capítulo 5, figura 5-8. Sin embargo se observa el desplazamiento del pico más intenso correspondiente a la distancia interplanar hacia mayores valores de 2θ, indicando la disminución de los parámetros texturales como el área superficial por efecto de la impregnación.

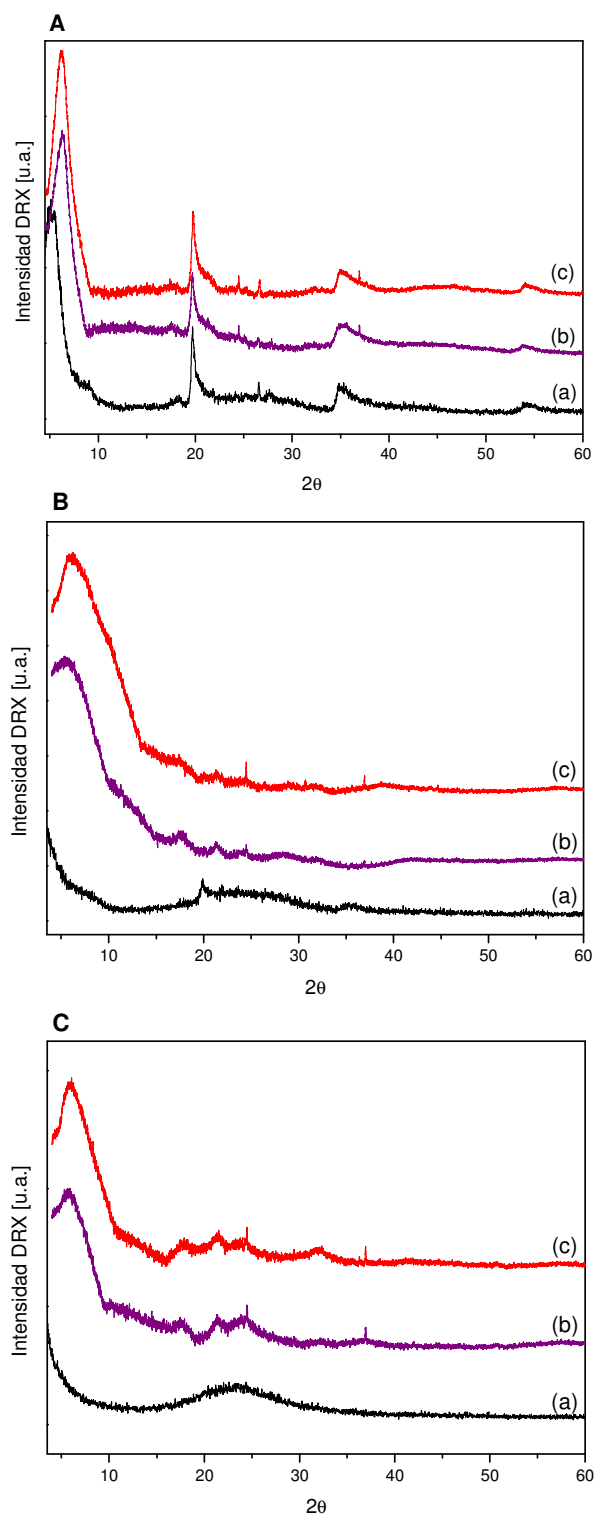


Figura 7-8: Diagramas de difracción XRDs comparativos para las especies (a) puras y soportadas con: (b) HMA y (c) AlMo_6 . Siendo las gráficas correspondientes a: A) PILC, B) PCH y C) Al_{13} -PCH para 2θ entre 3 y 60°.

7.2.c. Espectroscopía de Reflectancia Difusa, DRS

En la figura 7-9 se muestran los espectros DRS comparativos de los sistemas HMA/PILC y AlMo_6 /PILC, ambos espectros presentan una banda intensa centrada a 247 nm, la que puede ser asignada a la transferencia de carga $\text{Mo(VI)} \leftarrow \text{O}$ para el Mo en coordinación octaédrica. Es bien conocido que los catalizadores a base de Mo soportado en alúmina obtenidos por impregnación con soluciones de HMA, pueden presentar especies de Mo(VI) octaédrico y/o tetraédrico dependiendo de las condiciones de preparación, como la concentración de Mo de la solución de partida, el pH, el tiempo de contacto, la temperatura de secado y/o calcinación. Ambas especies presentan sólo pequeñas diferencias en la forma de la curva de absorción [15]. En este caso se observa que la banda correspondiente a la fase PILC/ AlMo_6 presenta mejor definición que aquella perteneciente al sistema interaccionando con el isopolianión HMA, la cual resulta más ancha.

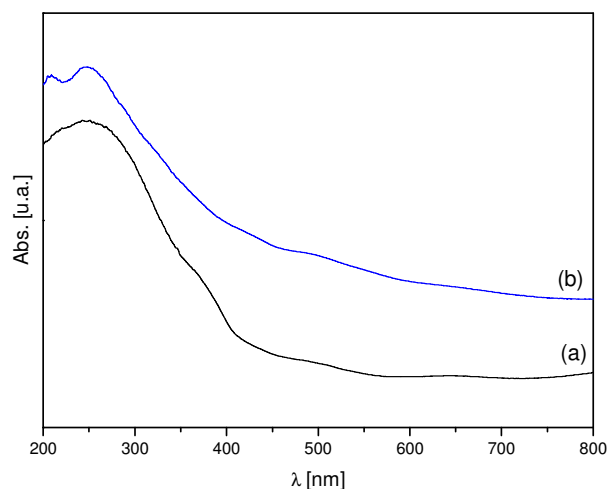


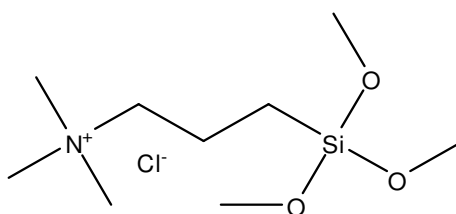
Figura 7-9: Espectros DRS comparativos de los sistemas: a) HMA y (b) AlMo_6 soportados sobre PILC (Rango entre 200 y 800 nm).

7.2.d. Funcionalización de bentonita pura y modificada químicamente para la adsorción de iso y heteropolianones

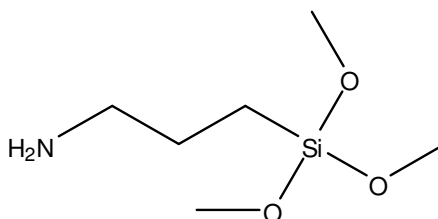
Dado que los resultados obtenidos, en sistemas a base de bentonitas puras, PILCs y PCHs, mostraron una muy baja adsorción de Mo, se decidió modificar la carga de la superficie de los sistemas PILC y PCH a los fines de lograr la adsorción de polioxoaniones. Para ello se utilizó el conocido método de funcionalización con reactivos a base de amino-silanos, como se explicó en el Capítulo 1. Se funcionalizaron solo aquellas arcillas que presentaron un área superficial considerable para permitir una buena adsorción del funcionalizante. Con este fin se realizó un pretratamiento de los materiales a los fines de favorecer la disponibilidad de los grupos silanoles, como se explicó en la sección experimental.

A modo comparativo se utilizaron dos tipos de surfactantes como sistemas funcionalizantes, el primero es un órgano-silano de amonio (F1) y el segundo, un órgano-silano de amina (F2).

- ✦ cloruro de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimetilamonio (50% en metanol) (F1)



- ✦ (3-aminopropil)-trimetoxisilano (F2)



Para la modificación superficial de los silanoles superficiales mediante funcionalización usando 3-aminopropiltrietoxisilano, el proceso se produce según se muestra en la siguiente ecuación:



El esquema mostrado a continuación es una versión muy simplificada del tipo de inserción de los grupos etoxi de F2 en la superficie de la arcilla modificada: se consumen tres grupos silanoles y se genera un grupo amino terminal (figura 7-10).

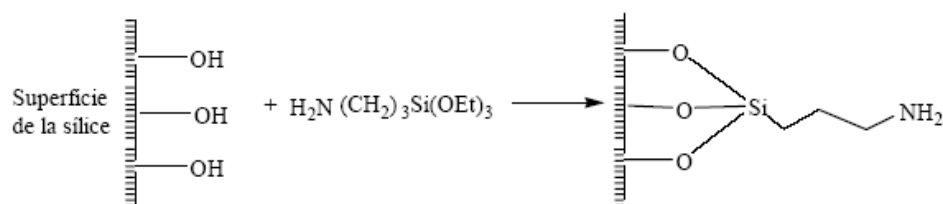


Figura 7-10: Esquema representativo de la reacción de funcionalización

En la literatura se reportó que el mecanismo de sustitución nucleofílica es el indicado para este tipo de funcionalización, ya que el grupo Si–O–Si formado en la superficie induce una interacción entre los grupos silanoles con el compuesto funcionalizante, principalmente F2, y conlleva la formación de dos grupos etoxi residuales. Asimismo, la funcionalización no elimina los grupos silanoles superficiales completamente, lo que confiere un cierto grado de hidrofiliidad a la sílice, el cual se explica por el efecto estérico del agente funcionalizante. Este actuaría como una *sombrilla*, protegiendo a los grupos silanoles superficiales disminuyendo el área superficial.

En el presente trabajo, no fue posible la caracterización del sistema PILC funcionalizado con F1 por ninguna de las técnicas empleadas, dado que el mismo se obtuvo como una suspensión en comparación con el resto de los sistemas que resultaron sólidos compactos de aspecto homogéneo.

Estos sistemas fueron caracterizados mediante S_{BET} . En la Tabla 7-VI se muestran los cambios texturales de los sistemas en estudio, antes y después de la funcionalización, observándose en todos los casos, una notable disminución del área superficial por la incorporación del funcionalizante.

En la Figura 7-11 se presentan los diagramas XRD comparativos de PILC y PCH antes y después del proceso de funcionalización. Se observa que los sistemas no presentan notables modificaciones estructurales posteriores a la funcionalización.

Tabla 7-VI: S_{BET} de PCH y PILC antes y después del proceso de funcionalización.

| Material | S_{BET} (m^2/g) |
|-----------------|---|
| PILC | 234 |
| PCH | 705 |
| PILC F1 | NC* |
| PILC F2 | 7 |
| PCH F1 | 20 |
| PCH F2 | 18 |

* NC: No cuantificable por el método utilizado.

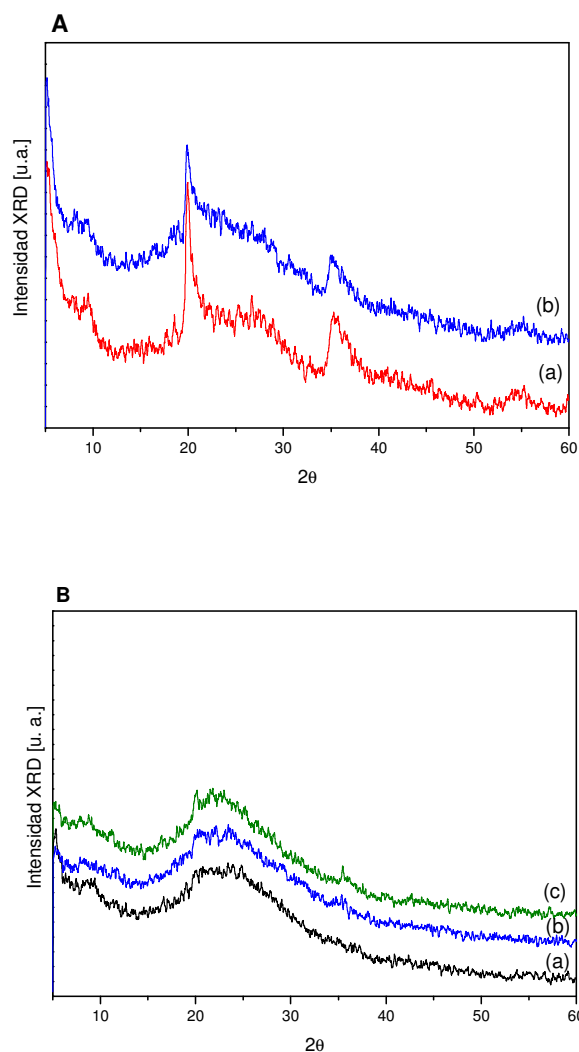


Figura 7-12: XRD comparativo para A) (a) PILC pura y (b) funcionalizada con F2; y B) (a) PCH pura, y funcionalizada con (b) F1 y (c) F2.

El análisis por microscopía SEM-EDS muestra que la superficie está modificada por el funcionalizante observándose la presencia de N y la modificación en la cantidad de Si superficial (Tabla 7-VII). Esto concuerda con la hipótesis planteada previamente.

Tabla 7-VII: Análisis semicuantitativo EDS de PCHs.

| Elem | PCH | PCH F1 | PCH F2 | PILC | PILC F2 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | % Peso | % Peso | % Peso | % Peso | % Peso |
| C | 0.9 | 9.3 | 13.3 | - | 13.0 |
| N | - | 6.0 | 3.8 | - | 4.9 |
| O | 62.9 | 55.1 | 44.8 | 48.6 | 47.4 |
| Al | 3.5 | 1.8 | 2.0 | 19.0 | 9.1 |
| Si | 31.5 | 27.7 | 36.1 | 25.8 | 25.6 |
| Otros* | 1.6 | - | - | 6.5 | - |

* Fe, Mg

En relación a la preparación de catalizadores a base de PILC F y PCH F, el estudio de la adsorción de Mo de estos sistemas fue realizado mediante cuantificación del Mo por AAS en las soluciones de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ antes y después del proceso de impregnación en equilibrio, utilizando el balance de masas de la misma manera que para el resto de los catalizadores. En la Tabla 7-VIII se muestran los resultados obtenidos. Se observa un incremento del 10 % de Mo adsorbido en aquellos sistemas funcionalizados, siendo este efecto independiente del tipo de funcionalizante.

Tabla 7-VIII: Mo adsorbido comparativo %.

| Catalizador | Mo Adsorbido (%)* | Catalizador | Mo Adsorbido (%)* |
|---------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| PILC/ HMA | 1.6 | PILC/AlMo₆ | 1.8 |
| PILC F2/ HMA | 13.0 | PILC F2/AlMo₆ | 14.4 |
| PCH/ HMA | 1.0 | PCH/AlMo₆ | 1.1 |
| PCH F1/ HMA | 13.8 | PCH F1/AlMo₆ | 12.0 |
| PCH F2/ HMA | 13.0 | PCH F2/AlMo₆ | 13.6 |

* % (mg metal/100 g soporte).

En la figura 7-13 se muestran los diagramas XRD para los sistemas funcionalizados y luego impregnados con los iso o heteropolianiones mencionados, a modo comparativo se presentan los sistemas sin funcionalizar. Puede observarse que los diferentes y consecutivos tratamientos sufridos por PILC y PCH, funcionalización y posterior incorporación del iso o heteropolianión, no parecen generar cambios estructurales importantes en la bentonita de base, si bien provocan una importante disminución de los parámetros texturales, probablemente debido a la obstrucción de los poros con la consiguiente disminución del área superficial, evidenciado por el ensanchamiento y desplazamiento de la línea de difracción correspondiente a la distancia entre los planos basales del sistema.

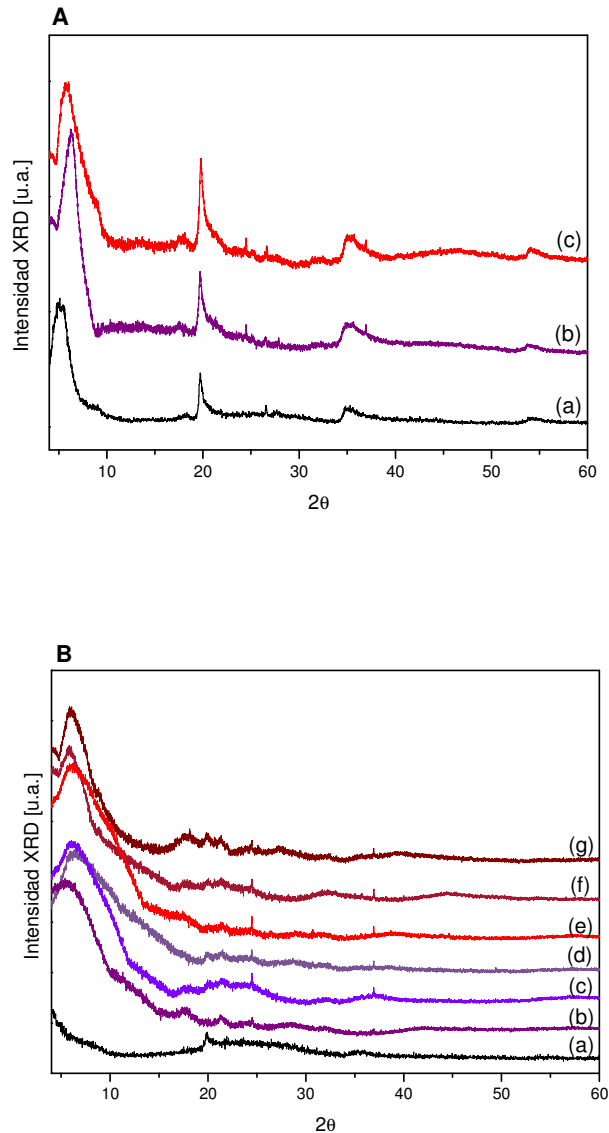
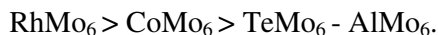


Figura 7-13: XRD comparativo para A) PILC (a) pura y (b) funcionalizada con F2 e impregnada con HMA y (c) funcionalizada con F2 e impregnada con AlMo_6 , B) PCH (a) pura, (b) impregnada con HMA, (c) funcionalizada con F1 e impregnada con HMA, (d) funcionalizada con F2 e impregnada con HMA, (e) impregnada con AlMo_6 , (f) funcionalizada con F1 e impregnada con AlMo_6 , y (g) funcionalizada con F2 e impregnada con AlMo_6 .

7.3. Conclusiones parciales

7.3.a. Catalizadores a base de Fase de Anderson soportadas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En lo que respecta a los catalizadores preparados por el método de impregnación en equilibrio de heteropolimolibdatos del tipo Anderson sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la estructura planar de la especie XMo_6 , con $\text{X} = \text{Co(III)}, \text{Al(III)}, \text{Rh(III)}$ y Te(VI) interacciona con el soporte, preservando su estructura y formando una monocapa conteniendo entre 6 y 8 % de Mo adsorbido. Se pudo establecer la siguiente secuencia para la fuerza de la interacción de acuerdo a la constante de adsorción (K_{ad}) encontrada:



Para la serie estudiada, este parámetro resultó mayor que para el HMA.

En la preparación de catalizadores a base de CoMo_6 y TeMo_6 combinadas, se observó que estas especies se adsorben de manera independiente sobre el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los estudios por microanálisis Raman y TPR permiten sugerir la disolución de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como consecuencia del contacto de este soporte con una solución conteniendo molibdatos octaédricos condensados, de manera que, en la superficie del sistema HMA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es posible la formación de entidades AlMo_6 .

Asimismo el análisis por TPR permitió observar el efecto promotor del Rh en la reducibilidad del Mo.

7.3.b. Catalizadores a base de iso y heteropolianiones: HMA y AlMo_6 soportados en bentonita puras y modificadas químicamente

En lo que respecta al empleo de especies minerales puras o modificadas químicamente como soportes, se prepararon catalizadores heterogéneos a base de iso

(HMA) y heteropolimolibdatos (AlMo_6) soportados en bentonita natural, PILC y PCH, utilizando el método de impregnación en equilibrio.

Se observó que para las bentonitas puras, PILC y PCHs la adsorción de Mo solo alcanza valores entre 1 y 4 %. El mayor valor se observó para aquellos sistemas modificados con mayor contenido de Al, (Al_{13} -PCH) indicando que los grupos Al-OH de la superficie constituyen los sitios preferenciales de interacción de los polioxoaniones.

En forma adicional, PILCs y PCHs fueron funcionalizadas con dos tipos de surfactantes amino-silícicos intentando obtener superficies apropiadas para la adsorción de iso y heteropolimolibdatos.

En PILCs y PCHs funcionalizadas, se observó un incremento del 10 % en el contenido de Mo adsorbido respecto a los sistemas no funcionalizados, siendo este efecto independiente del agente funcionalizante utilizado. Esto es atribuido a la interacción preferencial de los polioxoaniones sobre la superficie funcionalizada (presencia de grupos amino) sugiriendo un mecanismo ácido base de transferencia de electrones.

REFERENCIAS: Capítulo 7

- [1] C. V. Cáceres, J. L. G. Fierro, A. Lopez Agudo, M. N. Blanco, H. J. Thomas, J. Catal., 95 (1985) 501.
- [2] C. H. Giles, D. Smith, A. J. Huitson, J. Colloid Interface Sci., 47 (1974) 755.
- [3] C. H. Giles, A. P. D'Silva, I. A. Easton, J. Colloid Interface Sci., 47 (1974) 766.
- [4] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, Appl. Catal., A Gen., 197 (2000) 79.
- [5] C. I. Cabello, I. L. Botto, F. Cabrerizo, M. G. González, H. J. Thomas, Ads. Sci. & Technol., 18 (7) (2000) 591-608.
- [6] X. Carrier, J. B. D'Espinose de la Caillerie, J. F. Lambert, M. Che, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 1641.
- [7] H. T. Evans, J. S. Showell, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 3275.
- [8] A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [9] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, E. Payen, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (7) (1998) 937.
- [10] J. B. d'Espinose de la Caillerie, O. Clause, Stud. Surf. Sci. Catal., 101 (1996) 1321.
- [11] X. Carrier, J. F. Lambert, M. Che, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 10137.
- [12] X. Carrier, J. B. D'Espinose de la Caillerie, J. F. Lambert, M. Che, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 3377.
- [13] F. Corá, C. Richard, A. Catlow, J. Mol. Catal. A, 119 (1997) 57.
- [14] Z. Vit, M. Zdrzil, J. Catal., 171 (1997) 305.
- [15] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, J. Catal., 119 (1989) 400.

Capítulo 8:

EVALUACIÓN CATALÍTICA

De acuerdo a las perspectivas de utilización de las diferentes especies según sus propiedades, se diseñaron y prepararon catalizadores soportados y como bulk. En el caso de Fases de Anderson resultó interesante abordar el estudio de la interacción de las especies con γ -alúmina con el fin de crear sistemas catalíticos útiles en reacciones de Hidrodesulfuración e Hidrogenación (HDS y HYD). De esta manera, en la primera parte del Capítulo, se presentan los resultados obtenidos empleando las fases del tipo CoMo_6 y RhMo_6 soportados en alúmina, puras, químicamente substituidas o combinadas con fases conteniendo heteroátomos inertes tales como TeMo_6 y AlMo_6 a los fines de estudiar el efecto promotor del Rh y del Co en la actividad de hidrotratamiento.

En relación al resto de los sistemas derivados de la combinación del polication Al_{13} y distintos HPOMs, el estudio de sus parámetros texturales y comportamiento fisicoquímico, reveló su baja superficie específica, propiedad inadecuada para su utilización en procesos de hidrotratamiento. Por este motivo se decidió investigar a estos sistemas bimetalicos de interesantes propiedades redox, como catalizadores “bulk” en procesos de oxidación selectiva de sulfuros aromáticos.

Asimismo, al final del Capítulo se discuten los resultados obtenidos a partir del empleo de arcillas puras y modificadas (PILC y PCHs) actuando como catalizadores “bulk” y como soporte de especies activas en reacciones ambientalmente “limpias” de oxidación selectiva de sulfuros aromáticos tanto de interés en química fina como en la química del petróleo.

8.1. Procesos de Hidrotratamiento (HDT)

8.1.a. Evaluación de fases Anderson $\text{TeMo}_6 + \text{CoMo}_6$ soportadas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizadores en hidrodesulfurización (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HYD) de ciclohexano

Se exploró el comportamiento catalítico de estos sistemas, en procesos de hidrotratamiento HDT, en las condiciones descriptas en el Capítulo 2.

En la tabla 8-I se exponen los datos de concentración de Mo y Co, así como la relación $r = [\text{Co}]/[\text{Mo}]$ para los catalizadores preparados a partir de fases TeMo_6 y CoMo_6 puras y combinadas. Asimismo se exponen los datos de conversión de tiofeno y ciclohexeno expresadas como *Conversión de tiofeno: HDS (%)* y *Conversión de ciclohexano: HYD (%)* respectivamente, y las correspondientes *actividades específicas* calculadas según las relaciones: $S_{\text{HDS}} = \text{HDS} (\%) / [\text{Mo}]$ y $S_{\text{HYD}} = \text{HYD} (\%) / [\text{Co}]$. Estos cálculos se hicieron teniendo en cuenta que los iones metálicos presentes son responsables de la actividad HDS en el caso del Mo y de HYD en el caso del Co.

En las figuras 8-1 A y B, se presenta la conversión de tiofeno y ciclohexeno en función de la relación $r = [\text{Co}]/[\text{Mo}]$ para un catalizador $\text{CoMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los obtenidos a partir de mezclas de fases TeMo_6 y CoMo_6 como se indicó en la tabla 7-I presentada en el Capítulo 7. Se observa un incremento en ambas conversiones en función del incremento del contenido de Co en el catalizador. En el caso de la actividad HYD, dicho incremento es prácticamente lineal, resultado acorde con datos reportados en la literatura [1]. Paralelamente, la actividad específica para HYD en función del contenido de Co, también da cuenta del importante efecto que pequeños incrementos de este metal provoca en la hidrogenación de ciclohexeno, reacción en la que el Mo es inactivo.

Tabla 8-I: Datos de las concentraciones de Mo y Co adsorbido $r = [\text{Co}]/[\text{Mo}]$; Actividad HDT (%) y Actividad específica S_{HDT} , para los catalizadores CoMo_6 y TeMo_6 , simples y combinados soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

| Cat. | [Mo] | [Co] | HDS (%) | S_{HDS} | HYD (%) | S_{HYD} | $r = [\text{Co}]/[\text{Mo}]$ |
|------|------|------|------------|------------------|------------|------------------|-------------------------------|
| 1 | 8.83 | 0.80 | 89.63 | 10.15 | 46.44 | 58.05 | 0.090 |
| 2 | 9.05 | 0.50 | 46.10 | 5.10 | 17.82 | 35.64 | 0.060 |
| 3 | 9.98 | 0.30 | 27.33 | 2.74 | 9.92 | 33.06 | 0.030 |
| 4 | 10.5 | 0.20 | 20.35 | 1.93 | 2.70 | 13.50 | 0.020 |
| 5 | 8.46 | 0 | 21.71 | 2.56 | - | - | - |

[M] = Mo o Co: cantidad de ion metálico adsorbido expresado en gM/100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

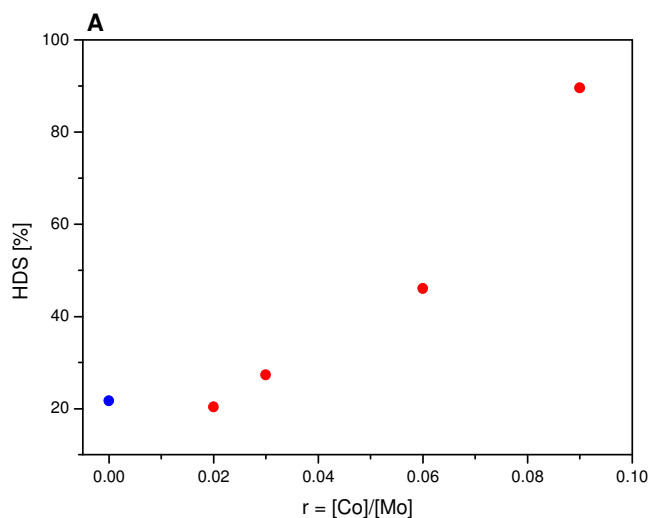


Figura 8-1 A: Actividad HDS (%) en función de $r = [\text{Co}]/[\text{Mo}]$.

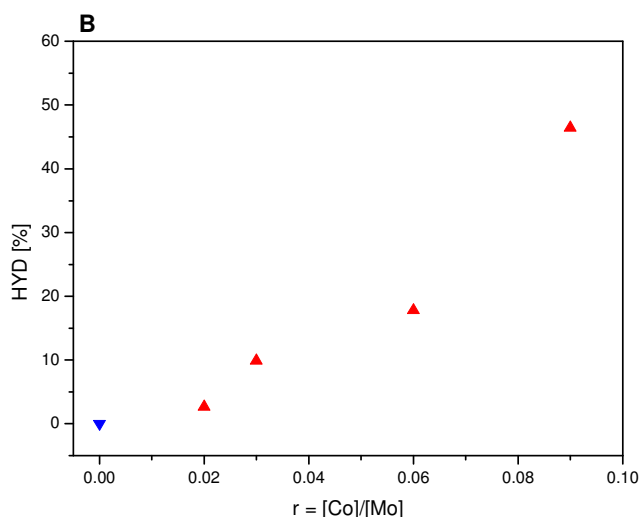


Figura 8-1 B: Actividad de HYD (%) en función de $r = [\text{Co}]/[\text{Mo}]$.

Por otra parte, si bien la actividad de HDS se incrementa abruptamente en función del incremento de Co, esta no resulta lineal. A modo comparativo se incluyó en el gráfico el valor de conversión correspondiente al catalizador catalizador n° 5 conteniendo [Mo] y [Co] de 8.46 y 0.00 % respectivamente. Resulta interesante mencionar, que este catalizador a base de TeMo_6 , sin Co y conteniendo 2 % de Mo menos que aquel que tiene el mínimo contenido de Co (catal. n° 4), posee una actividad HDS ligeramente mayor. Esto sugiere que, para la formación de la fase activa sulfurada, son necesarias entidades CoMo_6 próximas entre sí, es decir que, entidades CoMo_6 aisladas no generan una fase activa. Este efecto demuestra que la fase activa en este tipo de catalizadores podría resultar un ensamble de varias fases CoMo_6 .

Así, el comportamiento observado en HDT se puede explicar postulando un importante efecto promotor, en ambas reacciones, generado por la presencia del Co formando parte del precursor planar de estructura Anderson. Este resultado es de suma importancia, si se considera que la máxima relación, $r = [\text{Co}]/[\text{Mo}]$ utilizada fue de 0.090, resultando mucho menor que el valor óptimo de 0.3 utilizado normalmente en los catalizadores convencionales [2, 3] preparados a partir de la impregnación sucesiva de HMA y la sal de Co(II) correspondiente.

Asimismo y a efectos comparativos, se pudo observar que la actividad catalítica en HDS para un catalizador a base de CoMo_6 resulta similar a la obtenida con un catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial ($r = 0.3$), cuya actividad produjo un 80 % de conversión de tiofeno, medido en las mismas condiciones en el presente trabajo [4, 5].

8.1.b. Catalizadores a base de fases Anderson: AlMo_6 , RhMo_6 y soluciones sólidas de ambas

Se analizó el comportamiento catalítico de precursores soportados a base de RhMo_6 , la solución sólida $[\text{Rh}_{0.25}\text{Al}_{0.75}]\text{Mo}_6$ y el sistema combinado $[\text{RhMo}_6 + \text{AlMo}_6]$ soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en las condiciones presentadas en el Capítulo experimental, Capítulo 2. El estudio se completó con la medida, en iguales condiciones de algunos sistemas conteniendo CoMo_6 , catalizadores comerciales y un catalizador pre-tratado en atmósfera reductora a los fines de realizar un análisis comparativo.

En la tabla 8-II se exponen los datos de concentración de Mo, Rh y Co, así como la relación $r = [\text{X}]/[\text{Mo}]$ para los catalizadores preparados a partir de fases CoMo_6 y RhMo_6 , (Al,Rh) sustituidas y combinadas, así como también catalizadores comerciales a efectos comparativos.

En la figura 8-2 se presentan los resultados correspondientes a los diferentes ensayos catalíticos en HDS y HYD para estos sistemas a base de RhMo_6 pura, substituida $[\text{Al}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}]$ y el sistema combinado, de esta manera se logró mantener la concentración de Mo adsorbido alrededor de 6 % y variar el contenido de Rh(III) entre 0 y 1 %. En la tabla 8-II se presentan los datos de concentración de Mo y Rh adsorbidos, la conversión HDS y HYD (%) y las respectivas actividades específicas, S_{HDS} y S_{HYD} . Asimismo en la tabla 8-II y con el objeto de evaluar comparativamente este comportamiento, se muestran los datos (obtenidos en similares condiciones) de actividad y actividad específica (HDS y HYD) para catalizadores a base de Co como: $\text{CoMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un catalizador comercial $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado y a los fines de investigar la actividad hidrogenante (HYD), se realizaron las medidas en iguales condiciones, de un catalizador $\text{RhMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente sometido a un tratamiento

de TPR a 200 °C y un catalizador comercial de Rh metálico sobre alúmina, considerando que el Rh metálico es una especie activa y ampliamente reportada en esta clase de procesos [6].

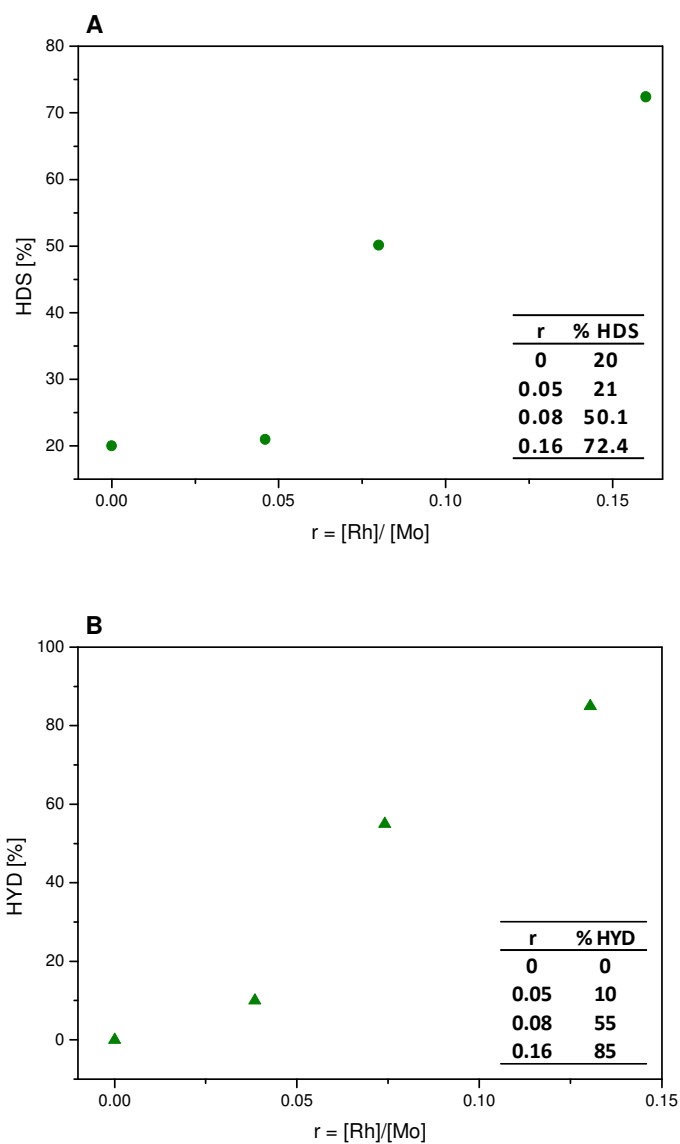


Figura 8-2: A) Actividad de HDS % en función de $r = [\text{Rh}]/[\text{Mo}]$; B) Actividad de HYD % en función de $r = [\text{Rh}]/[\text{Mo}]$.

Tabla 8-II: Conversión de Tiofeno y Ciclohexano utilizando diferentes sistemas catalíticos a base de RhMo_6 ; CoMo_6 soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sistemas de referencia^{a,b}.

| Catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | X (%)^c | Mo (%)^d | HYD (%) | S_{HYD}^e | HDS (%) | S_{HDS}^f |
|---|--------------------------|---------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|
| CoMo_6 | 0.80 | 8.00 | 30.00 | 37.50 | 70.81 | 8.85 |
| CoMo^a | 1.80 | 9.30 | 15.55 | 8.63 | 71.00 | 7.63 |
| RhMo_6 | 1.00 | 6.00 | 84.68 | 84.68 | 72.40 | 12.06 |
| $[\text{Al}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}]\text{Mo}_6$ | 0.23 | 5.00 | 10.00 | 43.50 | 21.00 | 4.20 |
| $[\text{RhMo}_6 + \text{AlMo}_6]$ | 0.50 | 6.00 | 55.00 | 100.00 | 50.14 | 8.35 |
| RhMo_6^b | 1.12 | 6.80 | 66.80 | 59.64 | 13.70 | 2.01 |
| Rh^a | 5.00 | - | 65.00 | 13.00 | 22.38 | - |

^a Catalizador Comercial.

^b Catalizador sometido a tratamiento de TPR a 200 °C.

^c X(%) concentración total de heteroátomo (Rh o Co) en el catalizador, expresado en g M/ 100g soporte.

^d Mo(%) concentración total del metal en el catalizador, expresado en g M/ 100g soporte.

^{e,f} S_{HYD} y $S_{\text{HDS}} = \text{HYD}/\text{Mo}$ y HDS/Mo , actividad específica.

En la tabla 8-II se observa que la presencia del Rh incrementa la actividad catalítica de los sistemas conteniendo Mo. Aunque, la tendencia del Rh a reducirse fácilmente aumenta la capacidad de hidrogenación, la performance catalítica en HDS es similar a la observada en los sistemas catalíticos CoMo_6 soportados, si bien estos últimos presentan mayor contenido de Mo adsorbido. El efecto sinérgico que genera la presencia del Rh(III) en el heteropolianión planar, resulta de interés en aquellos catalizadores cuya relación $[\text{Rh}]/[\text{Mo}]$ es pequeña. Sin embargo, a medida que el contenido de Rh disminuye, se observa una disminución en la actividad catalítica tanto de HDS como HYD [7]. Este efecto se observa tanto en el sistema a base de solución sólida ($[\text{Al}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}]\text{Mo}_6$) como en el sistema combinado, $[0.5 \text{ RhMo}_6 + 0.5 \text{ AlMo}_6]$,

siendo el Al(III) inerte en este tipo de procesos, es evidente que el efecto catalítico depende del contenido de Rh. El hecho de efectuar el pre-tratamiento térmico en atmósfera reductora en el catalizador $\text{RhMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, genera una notable disminución en la actividad de HDS, por el contrario, la actividad HYD no se ve mayormente afectada. Dicho resultado confirma (de acuerdo a lo establecido en Capítulos 3 y 7) que la presencia del Rh induce la reducción del Mo(VI) a Mo(IV) alrededor de 200 °C. El estudio coincide con la literatura donde se ha establecido que las especies conteniendo Mo(IV) son débilmente sulfuradas en el proceso de activación, afectando la performance catalítica en HDS [3, 7].

8.2. Procesos de Oxidación selectiva y de oxi-desulfurización (ODS) de Sulfuros aromáticos

8.2.a. Catalizadores a base de “compositos” inorgánicos

Dadas las características estructurales, térmicas y la insolubilidad en agua y solventes no acuosos, encontradas para los “compositos” estudiados, se decidió utilizar estas especies como catalizadores “bulk” en reacciones de oxidación de sulfuros aromáticos. Básicamente, se estudiaron dos reacciones test de oxidación en batch: (1) utilizando Difenilsulfuro (DFS) como sustrato en presencia de H_2O_2 como oxidante, (2) utilizando Dibenzotiofeno (DBT) como sustrato en presencia de *t*-BuOOH como oxidante. La primera es una oxidación selectiva hacia derivados sulfóxidos o sulfonas, sustancias de gran interés en química fina. La segunda es una reacción test ampliamente estudiada en “Oxidación para la Desulfurización” (ODS) de “moléculas prueba” de componentes del petróleo y constituye una alternativa a los procesos HDS.

8.2.a.I. Oxidación selectiva de difenilsulfuro (DFS) a difenilsulfona (DFS₂)

En el marco de la presente tesis se estudió la influencia de los diferentes “compositos” sintetizados como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de sulfuros utilizando H₂O₂. Se utilizaron aquellos preparados mediante la nueva estrategia de síntesis a partir de fases de Anderson y el fosfopolitungstato y algunos preparados de acuerdo a la bibliografía como: Al₁₃-H₂W₁₂O₄₀ y Al₁₃-V₂W₄O₁₉.

El sustrato utilizado fue difenilsulfuro el cual sufre la oxidación al respectivo sulfóxido y este a su vez se oxida a la sulfona correspondiente en presencia de H₂O₂, figura 8-3.

Las condiciones de reacción fueron optimizadas en ensayos preliminares, en los cuales se mantuvieron constantes la relación H₂O₂/sulfuro (20:1), es decir, manteniendo un exceso de oxidante. Esta reacción ocurre con muy poca conversión en ausencia de catalizador, la utilización de estos y el aumento de la temperatura, incrementa notablemente la conversión y disminuye los tiempos de reacción.

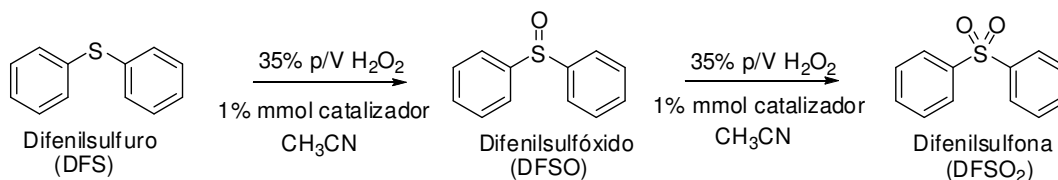


Figura 8-3: Representación esquemática de la reacción de ODS utilizando DFS como sustrato y H₂O₂, como oxidante.

La reacción se llevó a cabo a 20, 40 y 80 °C. A 40°C se encuentra que la conversión es completa a los 120 minutos, obteniéndose una mezcla de productos, sulfóxido y sulfona.

Al incrementar la temperatura, se incrementa notablemente la velocidad de reacción obteniéndose una buena selectividad hacia sulfona, por lo que la reacción test se llevó a cabo a 80 °C, temperatura de reflujo del acetonitrilo. En estas condiciones de reacción no se generaron productos secundarios.

En la tabla 8-III y figura 8-4 (la tabla correspondiente a conversiones, se presenta en el apéndice C), se presentan los datos obtenidos para diversas especies en las condiciones antes mencionadas y evaluados mediante cromatografía gaseosa.

En relación a los “*compositos*” derivados de fases de Anderson se observa que:

Al utilizar $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ como catalizador se obtiene un 100 % de conversión del sulfuro en 45 minutos; a los 70 minutos de reacción se obtiene una selectividad del 94 % en sulfona. El “composito” $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$ resultó ser la especie que presenta mayor actividad, alcanzando el 100 % de conversión de sulfuro en 30 minutos, generando solo 50 % de selectividad luego de 150 minutos de reacción. Sin embargo, la segunda fase conteniendo Co, $\text{Al}_{13}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ resultó ser el menos activo alcanzando un 80 % de conversión en 240 minutos de reacción, con solo 40 % de selectividad a sulfona.

El resto de los derivados Anderson, $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}\text{-AlMo}_6$ y $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$, presentaron también muy buenas conversiones, 100 % de conversión en 15 y 45 minutos y una selectividad del 100 y 93 %. Este comportamiento resultó comparable con el correspondiente a la fase $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$. Finalmente, el derivado de Cr, presentó menor actividad y muy buena selectividad a sulfona al finalizar la reacción.

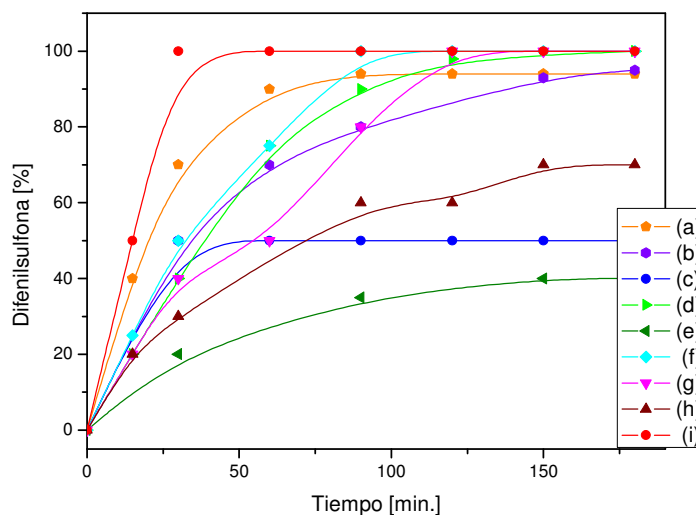
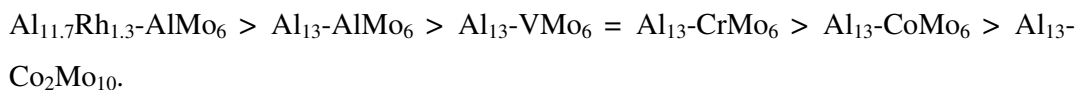


Figura 8-4: Rendimiento DFS_{O_2} (%), para la reacción ODS de DFS, en función del tiempo para diferentes catalizadores: (a) $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$, (b) $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$, (c) $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$, (d) $\text{Al}_{13}\text{-CrMo}_6$, (e) $\text{Al}_{13}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$, (f) $\text{Al}_{13}\text{-PW}_9\text{O}_{34}$, (g) $\text{Al}_{13}\text{-H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, (h) $\text{Al}_{13}\text{-V}_2\text{W}_4$ e (i) $\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}\text{-AlMo}_6$.

Tabla 8-III: Datos de Conversión y Selectividad correspondientes a la reacciones de oxidación de DFS a DFSO₂ (a 80 °C, reflujo de acetonitrilo) utilizando los “compositos” como catalizadores, donde se expresa la conversión de sulfuro calculadas en base a la desaparición del reactivo.

| CATALIZADOR | CONVERSION (%) DFS (tiempo/min.) | SELECTIVIDAD (%) | |
|--|-------------------------------------|------------------|------------------|
| | | DFS | DFS ₂ |
| Al ₁₃ -AlMo ₆ | 100 (70 min.) | 6 | 94 |
| Al ₁₃ -VMo ₆ | 100 (150 min.) | 7 | 93 |
| Al ₁₃ -CoMo ₆ | 100 (150 min.) | 50 | 50 |
| Al ₁₃ -CrMo ₆ | 90 (120 min.) | 2 | 98 |
| Al ₁₃ -Co ₂ Mo ₁₀ | 80 (240 min.) | 60 | 40 |
| Al ₁₃ -PW ₉ O ₃₄ | 100 (80 min.) | 2 | 98 |
| Al ₁₃ -H ₂ W ₁₂ O ₄₀ | 100 (120 min.) | 20 | 80 |
| Al ₁₃ -V ₂ W ₄ | 100 (180 min.) | 30 | 70 |
| Al ₁₃ -RhMo ₆ | 100 (60 min.) | - | 100 |

Hasta este punto podemos sugerir el siguiente orden de actividad para los “compositos” derivados de estructura Anderson, en la oxidación selectiva de difenilsulfuro:



Es posible correlacionar esta secuencia de actividad, con el grado de distorsión estructural de los “compositos” y por consiguiente con algunas propiedades espectroscópicas especialmente aquellas relativas a la resonancia magnética nuclear. En efecto, como se mencionó en el Capítulo 4, los cambios en el área de las bandas ²⁷Al-MAS NMR, correspondientes al Al tetraédrico y al Al octaédrico del polícatión Keggin,

dependen de la naturaleza del heteroátomo proveniente de la unidad Anderson. Así, en general, se observa un aumento en el área de la banda del Al octaédrico Keggin (Al_{12}) en los “compositos” conteniendo dos metales: X y Mo, dado el aumento relativo del Al respecto a X. Este comportamiento se observa si se compara la banda del Al octaédrico Keggin correspondiente a la especie $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$ con la banda análoga para la especie $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$, de acuerdo a la figura 8-5. Si bien, el espectro de la fase $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$ es más complejo que los anteriores, también se observa en este caso, un aumento en el área del pico Al_{oct} (Keggin). Tal como se mencionó en este Capítulo, la diferencia más significativa en las bandas de NMR para estas especies, está dada por dicha señal del Al hexacoordinado perteneciente al polication, sugiriendo que el entorno de estos elementos es menos simétrico en el caso de las especies $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6/\text{VMo}_6$. De esta manera, se podría sugerir que a mayor distorsión estructural se verifica una mayor actividad catalítica de acuerdo al orden expuesto.

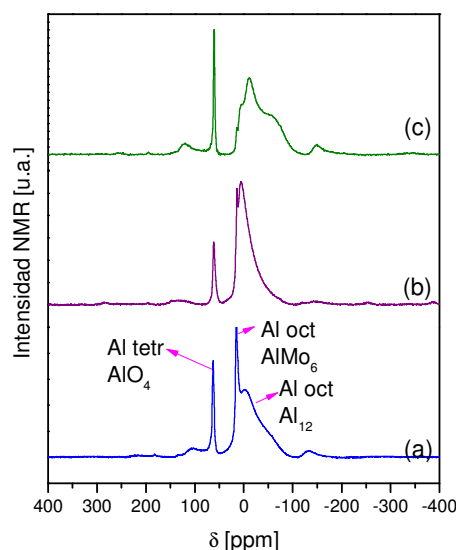


Figura 8-5: Espectros ^{27}Al -MAS NMR para los principales “compositos” en estudio:

(a) $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$, (b) $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$ y (c) $\text{Al}_{13}\text{-VMo}_6$.

En relación a los “compositos” conteniendo W, se observa que el derivado conteniendo P es el más activo de las tres especies estudiadas. Este comportamiento ha sido reportado en la literatura, para la actividad de oxidación desulfurante de polioxometalatos conteniendo V, Mo y ácido fosfotúngstico. En general, en las especies

conteniendo fosfopolitungstos, la presencia de P incrementa la performance catalítica de los sistemas, si se compara con aquellos que contienen W ó V y W. La mejor reactividad que presentan estos catalizadores, se debe a la presencia de grupos [P-W-O]. La misma puede justificarse a partir de la formación de “heteropoli-peroxocompuestos”, especies lacunares formadas en el transcurso de la reacción oxidativa.

De acuerdo con *L. Salles y col.* [8], la mayoría de estos heteropoli-peroxo complejos poseen una o dos especies neutras $[M_2O_2(\mu-O_2)_2(O_2)_2]$ ($M = Mo, W$). Estas unidades diméricas poseen dos pares distintos de ligandos peroxos: uno “no puente” y otro puente que une a los centros metálicos. Datos espectroscópicos (obtenidos mediante técnicas como FT-IR, Raman ó ^{31}P -NMR) muestran que la estructura del heteropolianión es preservada en solventes orgánicos a temperatura ambiente. La reactividad redox y la estequiometría, dependen de la naturaleza del metal y del ensamble de los ligandos ($[PO_4]^{3-}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[HAsO_4]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$, etc.). Usualmente, oxoperoxotungstos con unidades $[W, O]$ resultan ser más activos que los peroxomolibdatos conteniendo unidades $[Mo_2O_{10}]$. De esta manera, cálculos basados en sistemas conteniendo etileno y un complejo aniónico como el $[(HAsO_4)(W_2O_2(\mu-O_2)_2(O_2)_2)]^{2-}$ indican que los tres átomos de oxígenos peroxídicos tri-coordinados a un centro W resultan más reactivos que el resto, si existe una unión con ligandos como los mencionados. En el caso de este tungstoanión binuclear, el proceso de oxidación puede verse beneficiado por la asistencia inicial del grupo oxo no coordinado al centro metálico. Es posible que en la reacción estudiada el “composito” $Al_{13}-PW_9O_{34}$ favorezca la formación de un intermediario peroxo-lacunar binuclear conteniendo P como $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ del tipo antes mencionado [8].

A modo comparativo se estudió otro oxidante “limpio”, el *tert*-butilhidroperóxido (*t*-BuOOH o TBHP). La reacción se llevó a cabo en reflujo de acetonitrilo, utilizando el “composito” $Al_{13}-AlMo_6$ como catalizador, se obtuvo una conversión del 50 % en 180 minutos de reacción.

Teniendo en cuenta los resultados de la estabilidad térmica de las fases y con el fin de estudiar la influencia en la actividad de las características estructurales, se intentó analizar si la gran cantidad de moléculas de H_2O de hidratación consistía en un obstáculo en cuanto a disponibilidad de sitios activos, por lo que se decidió calcinar a

200°C la fase típica de AlMo_6 y aquella a base del derivado estructural Anderson $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$. En este caso se consideró que dicha especie pura (sin soportar) se descompone alrededor de esta temperatura para formar una fase CoMo_6 .

En la tabla 8-IV se presentan los resultados obtenidos utilizando dichas fases calcinadas, en comparación con los resultados para las fases sin tratar. Se observa que la actividad para la especie de Al, disminuyó a menos del 50%, sin embargo para la especie de Co mejoró sensiblemente, resultando valores comparables a los de la especie $\text{Al}_{13}\text{-CoMo}_6$. De este análisis se puede deducir que: la pérdida de agua estructural de la fase a base de Al, no mejoró sustancialmente la actividad por lo que la disponibilidad de sitios activos no depende de este factor. En el caso de la especie conteniendo Co, se confirma el postulado que considera que el heteropolianión $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, se descompone térmicamente dando lugar a la formación de fase CoMo_6 .

Tabla 8-IV: Conversión y selectividad para las reacciones de oxidación estudiadas (DFS a DFSO_2) utilizando como catalizadores dos “compositos” calcinados previamente, donde la conversión de sulfuro se calculó en base a la desaparición del reactivo.

| CATALIZADOR | CONVERSION (%) DFS (tiempo/min.) | SELECTIVIDAD (%) | |
|---|-------------------------------------|------------------|-------------------------------|
| | | DFS _O | DFS _O ₂ |
| $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ | 100 (60 min.) | 6 | 94 |
| $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$ 200 °C | 45 (60 min.) | 50 | 50 |
| $\text{Al}_{13}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ | 40 (60 min.) | 60 | 40 |
| $\text{Al}_{13}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ 200 °C | 90 (60 min.) | 57 | 43 |

8.2.a.II. Oxidación de dibenzotiofeno (DBT) a dibenzotiofenona (DBTO₂)

El DBT ha sido seleccionado como sustrato debido a que es un sulfuro representativo de los componentes sulfurados presentes en el gasoil. La reacción, se llevó a cabo a 75 °C durante 3 hs, figura 8-5. Las condiciones de reacción fueron seleccionadas a partir del test clásico de oxidación para cortes pesados del petróleo utilizando catalizadores de la serie Mo/alúmina con *tert*-butilhidroperóxido [9].

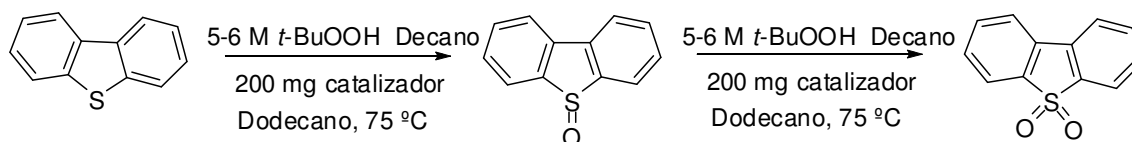


Figura 8-5: Representación esquemática de la reacción de ODS utilizando DBT como sustrato y *t*-BuOOH (TBHP), como oxidante.

En la tabla 8-V se presentan las conversiones y selectividades obtenidas para el test de oxidación de DBT a DBTO₂. Cabe señalar, que en ninguno de los casos se observó la formación del intermediario de reacción, dibenzotiofenóxido.

Table 8-V: Datos de Conversión de DBT correspondientes a la reacciones de oxidación de DBT a DBTO₂ utilizando “compositos” sintetizados como catalizadores (en batch, utilizando dodecano como solvente, a 75 °C).

| CATALIZADOR | CONVERSION DBT (%) |
|--|-----------------------|
| Al ₁₃ -CoMo ₆ | 22.5 |
| Al ₁₃ -VMo ₆ | 22.2 |
| Al ₁₃ -AlMo ₆ | 19.0 |
| Al ₁₃ -CrMo ₆ | 4.6 |
| Al ₁₃ -Co ₂ Mo ₁₀ | 10.0 |
| Al ₁₃ -PW ₉ O ₃₄ | 19.6 |
| Al ₁₃ -H ₂ W ₁₂ O ₄₀ | 0 |
| Al ₁₃ -V ₂ W ₄ O ₁₉ | 0 |

La mayor conversión obtenida, fue menor al 25 %, la cual es similar a la obtenida en estudios previos, los catalizadores conteniendo V-Mo resultaron ser aquellos que presentaron mayor actividad. En base a estos resultados, la actividad de las especies derivadas estructuralmente de tipo Anderson puede ser ordenada de la siguiente manera:

Al₁₃-CoMo₆ (22.5 %) = Al₁₃-VMo₆ (22.2 %) > Al₁₃-AlMo₆ (19 %) > Al₁₃-Co₂Mo₁₀ (10 %) > Al₁₃-CrMo₆ (4.6 %).

Por otra parte, se observa en la tabla 8-V, que las fases conteniendo W (Al₁₃-V₂W₄O₁₉ y Al₁₃-H₂W₁₂O₄₀) no presentan actividad, si se comparan con aquel que contiene P (Al₁₃-PW₉O₃₄ (19.6 %)). Esto se debe probablemente, como se mencionó anteriormente, a que el P presente en catalizadores basados en sales y ácidos de

tungsteno favorece la formación de intermediarios “peroxo”, especies bi o tetranucleares $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, las cuales facilitarían la interacción de los enlaces peroxos con los enlaces C–C [4, 9, 10].

En la tabla 8-VI se presenta la conversión comparativa de DBT en la reacción de ODS utilizando como catalizadores los “compositos” $Al_{13}-AlMo_6$ y $Al_{13}-Co_2Mo_{10}$ con y sin tratamiento térmico a 200 °C. En este caso, a diferencia del comportamiento observado en el test de oxidación de DFS, se observa un incremento en la conversión de 18 % a 26.9 % para el $Al_{13}-AlMo_6$ y de 10 al 28.3 % para el $Al_{13}-Co_2Mo_{10}$ en tres horas de reacción.

Tabla 8-VI: Conversión y Selectividad de la reacciones de oxidación estudiadas (DBT a $DBTO_2$) utilizando dos “compositos” calcinados previamente como catalizadores, donde se expresa la conversión de sulfuro calculadas en base a la desaparición del reactivo.

| CATALIZADOR | CONVERSION (%) DBT (tiempo/min.) |
|------------------------------|-------------------------------------|
| $Al_{13}-AlMo_6$ | 18.0 (180 min.) |
| $Al_{13}-AlMo_6$ 200 °C | 16.9 (180 min.) |
| $Al_{13}-Co_2Mo_{10}$ | 10.0 (180 min.) |
| $Al_{13}-Co_2Mo_{10}$ 200 °C | 28.3 (180 min.) |

Estos resultados sugieren que en estos casos el tratamiento térmico del “composito” favorece la disponibilidad de los sitios activos en la superficie de ambas fases. En especial, la especie conteniendo el heteropolianión de Co_2Mo_{10} , el cual no presenta una estructura planar, en el tratamiento térmico posiblemente ocurra una

transformación a una estructura planar tipo Anderson, hecho que fue estudiado previamente [11].

Con el objetivo de interpretar el comportamiento de los catalizadores estudiados, resulta interesante analizar algunos aspectos como: los elementos que constituyen los “compositos” y las propiedades de los sustratos seleccionados.

Cuando se analizan los “compositos” como fases soportadas sobre una matriz oxídica de Al(III) (policación Al_{13}), se encuentra que el contenido total de metales Mo + X (X= Co, Al, Cr, etc.; ~35 %) es mayor que en los catalizadores convencionales de Mo soportados sobre alúmina (9 a 15 %). En el caso de estas especies, no contamos con “sistemas oxídicos soportado”, si bien las estructuras presentan un orden regular de polioxoaniones $[X/Mo/W/O]$ anclados a la matriz de Al_{13} . Sin embargo, la disposición estructural de la red de polioxoaniones, insertada en la red de Al_{13} , provee planos donde solo una de las dos unidades XMo_6 aniónicas se encuentra expuesta, como se muestra en la figura 8-6 [12].

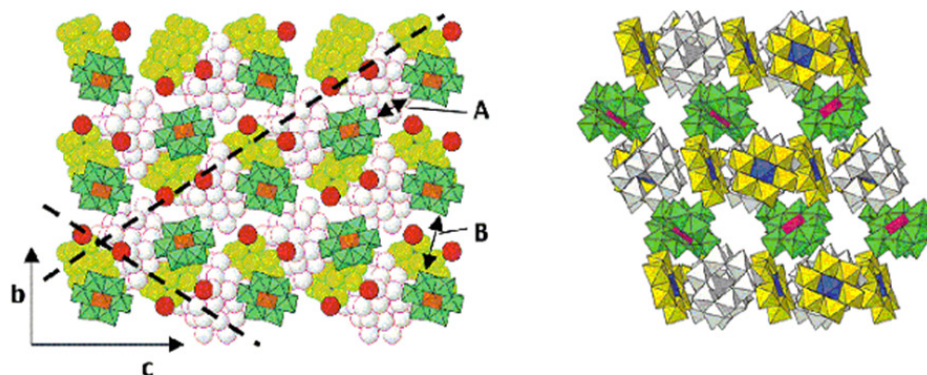


Figura 8-6: Representación tridimensional de la estructura del compuesto $Al_{13}-[AlMo_6]_2(OH).29H_2O$. Los anillos planares amarillos y verdes representan los dos tipos cristalográficos de Anderson XMo_6 -I y XMo_6 -II respectivamente. Las unidades XO_6 de ambos tipos se han coloreado de azul y rojo respectivamente. Los grupos Al_{13} se encuentran en color blanco.

Este hecho, hace que solo estén más expuestos algunos sitios activos, en especial en el caso de aquellas fases que contienen heteropolianiones Anderson del tipo $AlMo_6$ y $CoMo_6$. A partir de este análisis, se puede suponer que la alta relación de metales (Mo/W+X) queda parcialmente inhibida por la disposición estructural en el espacio o

bien por un efecto estérico que impide una buena interacción del peroxocomplejo intermediario con los enlaces C–C del sustrato orgánico.

Otra característica a tener en cuenta es la baja superficie específica de estos materiales respecto a catalizadores heterogéneos convencionales.

Por otro lado, resulta interesante analizar, la influencia del tipo de heteroátomo presente. Mediante Microanálisis Raman fue posible observar cómo la diferente polarizabilidad del heteroátomo afecta la energía de enlace Mo–O_{2t}, de esta manera, elementos como Co(III) ó V(V) unidos mediante puentes O al Mo(VI) favorecen la polarización Mo^{+δ}–O^{-δ} en este tipo de estructuras, lo que conlleva a una buena coordinación con el grupo peroxo del agente oxidante utilizado [12].

En relación al sustrato, un factor a tener en cuenta es la densidad electrónica del S, la cual en DBT es menor que en difenilsulfuro, esto ocasiona que la constante de velocidad de reacción sea mucho menor para DBT, donde la constante de velocidad $k_{\text{DBT}} = 4.60 \times 10^{-2} \ll k_{\text{DFS}} = 1.56 \times 10^{-1}$) [13]. Este es otro factor que justifica la menor actividad observada en la oxidación del DBT si se compara con la oxidación del DFS.

8.2.a.III. Reutilización de los catalizadores en ODS

De acuerdo a los resultados obtenidos, los “compositos” más activos fueron elegidos para su reutilización en estas dos reacciones test de ODS: oxidación de DFS y DBT.

Para estudiar la posibilidad de la reutilización de los catalizadores en estas reacciones, los mismos separados de la mezcla de reacción por filtración, lavados con metanol, secados y caracterizados mediante Microanálisis Raman. La figura 8-7 muestra los espectros Raman para el “composito” más representativo, Al₁₃-AlMo₆, antes y después de ambos ensayos catalíticos luego de un ciclo de reutilización. En general, se encuentra una buena concordancia en la posición de las principales líneas, lo cual denota la preservación del enlace Mo–O_{2t} que conforma uno de los sitios activos. Sin embargo, la resolución de algunas líneas se ve afectada, probablemente por una

disminución de la cristalinidad del compuesto o por un cierto grado de adsorción de S durante el proceso catalítico.

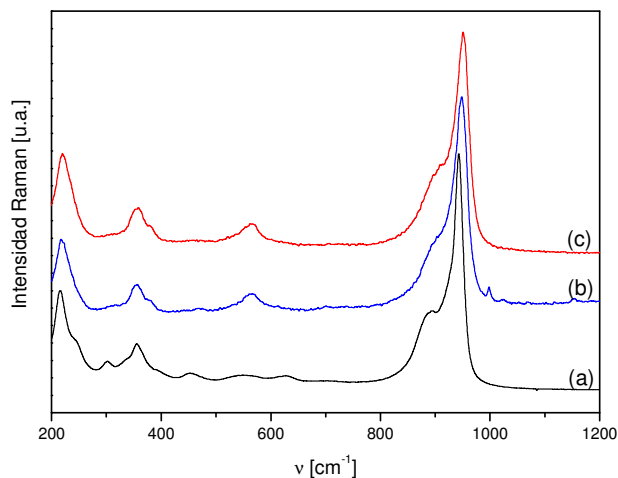


Figura 8-7: Espectros Raman comparativos entre 200 y 1200 cm^{-1} para el “composito” $\text{Al}_{13}\text{-AlMo}_6$, (a) sin utilizar, (b) luego de la utilización en un ciclo catalítico de oxidación de DFS y (c) luego de la utilización en un ciclo catalítico de ODS de DBT.

En la tabla 8-VII se presentan los resultados obtenidos para ambos ensayos reutilizando aquellos “compositos” que resultaron más eficientes. Las conversiones obtenidas, resultan promisorias para continuar el estudio de estos sistemas como catalizadores de ODS, optimizando las condiciones de reacción y lavado para reducir las pérdidas de catalizador y poder emplearlos en numerosos ciclos catalíticos.

Tabla 8-VII: Datos comparativos de Conversión ODS de DFS y Selectividad a sulfóxido y Sulfona para los catalizadores reutilizados.

| CATALIZADOR | CONVERSION (%) DFS (tiempo/min.) | SELECTIVIDAD (%) | |
|--|-------------------------------------|------------------|------------------------------|
| | | DFS _O | DFS _{O₂} |
| Al₁₃-AlMo₆ | 100 (70 min.) | 6 | 94 |
| Al₁₃-AlMo₆ re-utilizado | 95 (70 min.) | 13 | 87 |
| Al₁₃-CrMo₆ | 90 (120 min.) | 60 | 40 |
| Al₁₃-CrMo₆ re-utilizado | 100 (120 min.) | 20 | 80 |

8.2.b. Catalizadores en base a bentonita pura y modificada químicamente (PILC y PCHs)

De manera similar que para los compositos inorgánicos, se estudiaron los sistemas a base de arcilla bentonita, los precursores de la arcilla pilareada y modificadas químicamente, y también sistemas impregnados con iso y heteropolimolibdatos como catalizadores en reacciones de oxidación de DFS y DBT en batch a 80 °C.

8.2.b.I. Oxidación selectiva de difenilsulfuro (DFS) a difenilsulfona (DFS₂)

1°.- Arcilla natural; PILC y PCHs

En la tabla 8-VIII se presentan las conversiones y selectividades alcanzadas para esta reacción utilizando H₂O₂ como oxidante, en las condiciones de reacción presentadas en el inciso **8.2.a.I.** del presente Capítulo.

En la tabla se observa que el sistema PILC de mayor superficie específica BET (234 m²/g) fue el material que alcanzó el mayor grado de conversión de DFS (88 % en 180 min.) y mayor selectividad a DFSO (71 %).

Se estudió también el comportamiento catalítico de un sistema conteniendo Rh como sustituyente en el policatión (Al_{11.7}Rh_{1.3}), PILC-Rh, el cual presentó muy buena conversión de DFS (97 % en 180 min.) con mayor selectividad DFSO₂ que las otras arcillas modificadas testeadas (84 %).

Por otra parte, si se observa el comportamiento catalítico de los sistemas heteroestructurados, PCHs, puede verse que estos presentan selectividad preferentemente a sulfóxido, sin embargo estos últimos no superan el rendimiento obtenido con el sistema pilareado de baja área superficial que también produjo sólo conversión a sulfóxido.

Tabla 8-VIII: Tabla de Conversiones para la reacción de oxidación selectiva de DFS a 80°C para las arcillas puras y modificadas.

| CATALIZADOR | Tiempo (min.) ^{*a} | CONVERSION DFS (%) | SELECTIVIDAD (%) | |
|---|--------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------------|
| | | | DFS ₀ | DFS ₀ ₂ |
| Bentonita (22 m ² /g) | 180 | 50 | 50 | 50 |
| PILC-US (26 m ² /g) | 180 | 50 | 100 | - |
| PILC (234 m ² /g) | 180 | 88 | 71 | 29 |
| PILC-Rh (82 m ² /g) | 180 | 97 | 14 | 86 |
| Al ₁₃ -PCH (756 m ² /g) | 180 | 30 | 100 | - |
| PCH (705 m ² /g) | 180 | 28 | 89 | 11 |

^{*a} Tiempo correspondiente a los rendimientos de DFS₀ y DFS₀₂.

En el caso de los sistemas sustituidos con Rh(III), PILC-Rh, se observa que, la incorporación del metal noble produce la disminución de las propiedades texturales y tanto este material como el Al_{11.7}Rh_{1.3}-AlMo₆ y el resto de los “compositos”, muestran mejores rendimientos en sulfona si se comparan con los restantes catalizadores a base de aluminosilicatos sin tratar y modificados que presentaron selectividad al sulfóxido [14, 15].

2°.- PCH funcionalizadas sin tratar y como soportes de fases activas

Los sistemas PCH funcionalizados fueron evaluados como catalizadores en esta oxidación selectiva. A efectos comparativos se probaron los sistemas PCH sin funcionalizar y funcionalizados, ambos impregnados con soluciones de HMA y/o AlMo₆.

En la en la tabla 8-IX se reportan los resultados de actividad para la oxidación de difenilsulfuro con diferentes catalizadores a base de PCHs. Cabe mencionar que se

obtuvo un 5 % de una impureza que no pudo ser identificada, por el método de análisis utilizado, en todos los casos. Puede observarse en dicha tabla que existe un aumento considerable de la conversión para la mayoría de los materiales funcionalizados e impregnados si se toma como referencia el sistema PCH no modificado, que produjo una conversión de solo 28 %, mostrado en la tabla 8-VIII (ítem 8.2.b, 1° del presente Capítulo). En la figura 8.8, se muestra el rendimiento a DFSO_2 en función del tiempo de reacción, para cada sistema empleado como catalizador.

Tabla 8-IX: Evaluación catalítica de sistemas PCH para la oxidación de difenilsulfuro utilizando H_2O_2 .

| Tiempo (min.) | CONVERSION (%) | | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| | 15 | 30 | 60 | 120 | 180 |
| Blanco | - | - | - | - | 10 (100/0) |
| PCH/HMA | 95 (60/40) | 100 (20/80) | 100 (0/100) | - | - |
| PCH/AlMo_6^* | 80 (65/35) | 95 (25/75) | 100 (10/90) | 100 (0/100) | - |
| PCH F1/HMA | 75 (65/35) | 100 (50/50) | 100 (10/90) | 100 (0/100) | - |
| PCH F2/HMA | 80 (50/50) | 100 (10/90) | 100 (0/100) | - | - |
| PCH F1/AlMo_6^* | 40 (95/5) | 60 (40/60) | 100 (0/100) | - | - |
| PCH F2/AlMo_6^* | 40 (95/5) | 70 (80/20) | 100 (20/80) | 100 (0/100) | - |

() **Selectividad:** Relación $\text{DFSO}/\text{DFSO}_2$.

* Impurezas menores a 5% no identificadas

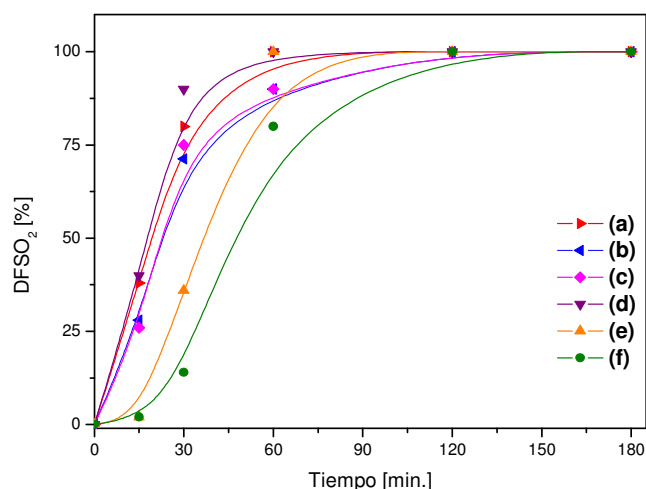


Figura 8-8: Rendimiento en DFSO_2 (%), para la oxidación ODS de DFS, en función del tiempo utilizando diferentes catalizadores a base de: (a) PCH/ HMA, (b) PCH/ AlMo_6 , (c) PCHF1/ HMA, (d) PCHF2/ HMA, (e) PCHF1/ AlMo_6 y (f) PCHF2/ AlMo_6 .

Cabe señalar que las especies impregnadas con iso y heteropolimolibdatos (PCH/HMA y PCH/ AlMo_6), con bajos contenidos de Mo (~ 1 y 4%) presentaron un importante valor de conversión de DFS, comparable al presentado por los materiales funcionalizados (PCHF1 y 2) e impregnados con 10% de Mo. Este hecho sugiere que el sitio activo en estos catalizadores no se encuentra asociado al Mo.

Los sistemas funcionalizados sin impregnar (PCHF1 y PCHF2) y aquellos posteriormente impregnados (PCHF1 ó F2/ HMA y PCHF1 ó F2/ AlMo_6) resultaron ser los catalizadores más activos. De los resultados obtenidos, tomando las reacciones a 30 minutos, se puede establecer que tanto el sistema PCH/HMA como PCHF1 ó F2/ HMA consisten en las fases más activas. En los tres casos se observó una conversión de 100 %, en 1 hora de reacción. En cuanto a la selectividad a sulfona la especie más eficiente fue PCHF2/HMA, que arrojó una selectividad del 90 %.

Si se compara la actividad catalítica de las fases en relación a los diferentes funcionalizantes (F1 y F2), es de destacar que los cambios observados son muy pequeños, y podrían deberse a un equilibrio entre protonación y deprotonación del

grupo amino en el medio de la reacción. Por ejemplo PCHF1/HMA y PCHF2/HMA dieron conversiones de 60 y 70 % respectivamente en un tiempo de reacción de 30 minutos.

En relación a la selectividad de reacción, todos los catalizadores proporcionaron una selectividad excelente en el correspondiente sulfona y en todos los casos se alcanza el 100 % en períodos cortos de tiempo.

Si bien, no se observan grandes diferencias en la velocidad de conversión entre los diferentes materiales catalíticos, es de esperar que en las PCH previamente funcionalizadas, los modificadores permanezcan anclados de una manera más eficiente generando catalizadores potencialmente reutilizables.

El hecho que el sistema PCH (no funcionalizado, ni impregnado) no haya mostrado actividad, siendo el material de mayor área superficial, demuestra una vez más que este parámetro no tiene influencia en este tipo de reacciones. Asimismo resulta sugerente, que el aumento en la mayor concentración de Mo no conduzca a un aumento de actividad, si bien la presencia de un metal de transición incorporado a la estructura, parece influir en la selectividad a sulfona como se vio para los “compositos” y el sistema pilareado PILC-Rh.

Por otra parte, la mejor performance mostrada por los sistemas impregnados con HMA, frente a los correspondientes a base de AlMo_6 , sugiere que el comportamiento catalítico debería estar relacionado al tipo de modificación estructural a nivel superficial que pueda ocasionar la adsorción de los polioxometalatos de diferente simetría molecular como lo son el heteropolianión planar AlMo_6 y el isopolianión no planar HMA.

Es probable, al igual que en el caso de los “compositos”, que una mayor distorsión de la estructura de la fase actuando como catalizador, favorezca la formación de intermediarios peroxo más activos. No debería descartarse la propiedad ácida conferida por el funcionalizante la cual podría jugar un rol importante en la actividad de estos nuevos sistemas.

8.2.b.II. Oxidación de dibenzotiofeno (DBT) a dibenzotiofenona (DBTO₂)

1º. Arcilla natural, PILC y PCH.

En la tabla 8-X se presentan las conversiones obtenidas para el test de oxidación de DBT a DBTO₂ utilizando catalizadores a base de bentonita pura y aquellos a base de este material modificado diversamente. Se seleccionaron dos ejemplos de cada tipo de aquellos que habían mostrado un desempeño distintivo en el test de oxidación selectiva de DFS.

Se observa que, al igual que en el caso de los “compositos” dadas las condiciones en la cromatografía empleada, no se detectó la formación del intermediario de reacción, dibenzotiofenóxido y si bien se obtuvieron altas conversiones de DBT, el mayor rendimiento de DBTO₂ detectado, fue menor al 25 %. Los catalizadores que mostraron algún grado de formación de sulfona, resultaron aquellos en los cuales se incorporó un ion metálico en la estructura modificada. Inversamente a lo observado en la reacción de oxidación selectiva de DFS, el sistema PCH, cuya característica distintiva es una mayor área superficial produjo una buena conversión de DBT y el mejor rendimiento a sulfona. Asimismo, aquellos sistemas conteniendo metales como Mo o Rh, produjeron bajos rendimientos a sulfona.

Tabla 8-X: Tabla de Conversión de DBT y Rendimiento DBTO₂ para la reacción ODS de DBT a 75°C para la bentonita, PILC y modificada.

| CATALIZADOR | CONVERSIÓN/ RENDIMIENTO | |
|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | DBT (%) | DBTO ₂ (%) |
| Bentonita | 100 | 0 |
| PILC | 100 | 0 |
| PILC-Rh | 95.50 | 4.50 |
| PCH | 76.25 | 23.74 |
| Al₁₃-PCH | 100 | 0 |
| PCHF1/ AlMo₆ | 98.32 | 1.68 |
| PCHF2/ HMA | 96.45 | 3.55 |

8.3. Conclusiones Parciales

8.3.a. Procesos de Hidrodesulfuración

8.3.a.I. Catalizadores a base de fases de Anderson TeMo₆+CoMo₆ soportados en γ -Al₂O₃

Para catalizadores [Co,Te]Mo₆/ γ -Al₂O₃, se encontró que el incremento en la relación $r = [\text{Co}]/[\text{Mo}]$ induce a un incremento en las actividades de HDS y HYD a causa de un importante efecto sinérgico del Co actuando como heteroátomo. Este efecto resulta mayor si se compara con el observado en catalizadores convencionales.

8.3.a.II. Catalizadores a base de fases Anderson AlMo_6 , RhMo_6 y soluciones sólidas de ambas.

La actividad HDS de un catalizador $\text{RhMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resulta comparable con la correspondiente a los sistemas CoMo_6 y CoMo comercial, soportados en alúmina. Sin embargo la actividad HYD es considerablemente mayor a la de dichos sistemas y aún respecto a un catalizador comercial de Rh metálico soportado en alúmina.

El empleo de una solución impregnante preparada a partir de una mezcla física de RhMo_6 y AlMo_6 (especie poco activa en procesos HDT), mostró que el comportamiento catalítico es función del contenido de Rh del sistema.

En lo que respecta a la actividad HYD, esta resultó ser considerablemente mayor que la observada para un catalizador $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.

Puede concluirse que los heteropolimolibdatos tipo Anderson conteniendo Co o Rh resultaron ser precursores adecuados para la preparación de catalizadores de hidrotratamiento, donde estos elementos actúan como promotores de la actividad HDT (HYD + HDS).

8.3.b. Procesos de Oxidación selectiva de DFS y oxidesulfurización de DBT a las correspondientes sulfonas

8.3.b.I. Catalizadores a base de “compositos” inorgánicos.

Los “compositos” mediante la nueva estrategia de síntesis propuesta en este trabajo, resultaron catalizadores activos en la oxidación de difenilsulfuro para la obtención selectiva de la correspondiente sulfona.

Este proceso catalítico, en base al empleo de peróxido de hidrógeno como oxidante limpio, resultó operativamente simple; trabajando a reflujo en un medio de acetonitrilo. Pueden citarse como ventajas del procedimiento: a) uso de materiales catalíticos no corrosivos y potencialmente reutilizables, b) condiciones de reacción no agresivas al ambiente y tiempos de procesamiento cortos, c) se obtuvieron rendimientos

del orden del 90 % con buena selectividad a sulfona, trabajando a temperaturas entre 75 y 80 °C.

Es importante destacar que la utilización de catalizadores sólidos permite reemplazar los ácidos inorgánicos solubles utilizados en procesos convencionales, contribuyendo de esta manera a la reducción en la generación de residuos tóxicos.

Considerando que estos catalizadores fueron empleados en la oxidación de dos diferentes sulfuros aromáticos (DFS y DBT), se observó que el rendimiento obtenido en la oxidación selectiva de DFS (de interés en Química fina) fue superior que para la oxidación de DBT a DBTO₂ (de interés en petroquímica).

Los catalizadores basados en “compositos” conteniendo Al, Co y V, fueron los que presentaron la mejor “performance” en ambas reacciones, siendo, sin embargo, más reactivos en la reacción de DFS. Dicha actividad puede correlacionarse con las características estructurales particularmente las reveladas por espectroscopías ²⁷Al-MAS NMR y Microanálisis Raman.

Las especies conteniendo fosfotungstatos presentaron mejor actividad en ambas reacciones de oxidación respecto a otros sistemas conteniendo isopolitungstatos, hecho relacionado con la disminución de simetría por efecto del fósforo como heteroátomo, en acuerdo con los resultados estructurales y espectroscópicos.

Por último, cabe resaltar que las técnicas de microanálisis Raman así como la resonancia magnética nuclear de ²⁷Al, resultaron herramientas útiles para verificar la preservación de la estructura del “composito” después del proceso, mostrando interesantes posibilidades de reutilización.

8.3.b.II. Catalizadores a base de bentonita pura y modificada químicamente

A diferencia de los “compositos” que presentaron buenos rendimientos a sulfonas, los sistemas a base de arcilla modificada (PILC y PCH) mostraron mejores rendimientos a sulfóxidos en la reacción de oxidación selectiva de DFS. Sin embargo los materiales modificados químicamente con metales de transición (HMA, AlMo₆ y

(Al,Rh)₁₃), mostraron en ambas reacciones de oxidación, tendencia hacia la formación de sulfonas. Este hecho sugiere que existe una correlación directa entre la selectividad (para dar sulfona) con la presencia de un metal de transición en la estructura del catalizador.

Los resultados de este estudio permiten deducir que la actividad catalítica de las bentonita modificada sólo con el oligómero Al₁₃, podría estar asociada a la presencia de un proceso ácido-base de Lewis asociado al incremento en el contenido de Al(III) (intercalación del polication de Al₁₃). Cabe señalar que este efecto prevalece sobre el aumento del área superficial observado particularmente en el sistema heteroestructurado donde la relación Si/Al crece considerablemente. Sin embargo, para la reacción de ODS de DBT a DBTO₂ empleando arcilla modificada (PILC o PCH) prevalece el efecto de en el aumento del área superficial mostrando el sistema de mayor superficie BET la mejor performance.

En relación a los sistemas PILC y PCH funcionalizados con precursores amino-silícicos, todos resultaron catalizadores altamente selectivos (selectividad de 100 %) conduciendo a la correspondiente sulfona en cortos períodos de tiempo.

En general, los sistemas PCH, como los funcionalizados (PCHF1 y F2) impregnados con HMA, produjeron fases más activas que las obtenidas por impregnación con AlMo₆.

Si bien, la performance catalítica de las fases heteroestructuradas (con y sin funcionalización e impregnadas con HMA y/o AlMo₆) resulta comparable, los sistemas adicionalmente funcionalizados que permitieron una adsorción efectiva de Mo, parecen presentar mayores posibilidades de reutilización en procesos de oxidación selectiva de difenilsulfuro.

REFERENCIAS: Capítulo 8

- [1] C. I. Cabello, I. L. Botto, F. Cabrerizo, M. G. González, H. J. Thomas, *Ads. Sci. & Technol.*, 18 (7) (2000) 591-608.
- [2] H. Topsøe, B. Clausen, N. Y. Topsøe, P. Zeuthen, "Catalyst Petroleum Refining 1989", Elsevier, Amsterdam, (1990) 77.
- [3] D. Pirotte, J. M. Zabala, P. Grange, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90 (1981) 1239.
- [4] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A: Gral.*, 197 (2000) 79.
- [5] C. I. Cabello, F. M. Cabrerizo, A. Alvarez, H. J. Thomas, *J. of Mol. Catal. A Chem.*, 186 (2002) 89.
- [6] C. I. Cabello, M. Muñoz, E. Payen, H. J. Thomas, *Cat. Letters*, 92 (2004) 69.
- [7] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, "Catalysis, Science and Technology" (J. R. Anderson and M. Boudart, Eds.), Springer- Verlag, Berlin, Vol. 11 (1996).
- [8] L. Salles, J. Y. Piquemal, R. Thouvenot, C. Minot, J-M. Brégeault, *J. of Mol. Cat. A*, 117 (1997) 375.
- [9] D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.*, 42 (1998) 345.
- [10] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (1-4) (2007) 548.
- [11] F. P. Ballistreri, G. A. Tomasselli, R. M. Toscano, V. Conte, F. D. Furia, *J. Mol. Catal.*, 89 (1994) 295.
- [12] D. Wang, E. Weihua Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Applied Catal. A: Gral.*, 253 (2003) 91.
- [13] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 1232.
- [14] M. Muñoz, G. Romanelli, I. Botto, C. I. Cabello, C. Lamonier, M. Capron, P. Baranek, P. Blanchard, E. Payen, XX SICAT– Simp. Ibero-Americano de Catálisis, Gramado, Brasil, (2006), *Acta Elect.* P-221.
- [15] M. Muñoz, C. I. Cabello, G. P. Romanelli, I. L. Botto, D. Gazzoli, M. Capron, C. Lamonier y E. Payen. XV Cong. Arg. de Catálisis y IV Cong. de Catálisis del Mercosur. La Plata, Bs. As. (2007), *Actas*: ID-151.

PARTE V:

CONCLUSIONES

Capítulo 9:

CONCLUSIONES

El presente trabajo de tesis se ha centrado en el desarrollo de dos aspectos de interés químico: *a)* la síntesis inorgánica y la caracterización fisicoquímica de sistemas oxídicos así como la adecuación de minerales de arcilla mediante procedimientos químicos (funcionalización y pilareado) para el logro de materiales con superficie específica y propiedades texturales apropiadas y *b)* la aplicación de los sistemas desarrollados en procesos catalíticos eco-compatibles, en particular el empleo de los mismos como catalizadores (másicos y/o soportados) en reacciones de importancia en química fina y de interés en el área de la petroquímica.

Se han sintetizado y caracterizado por técnicas fisicoquímicas fases condensadas HPOM de tipo Anderson ($[XMo_6H_6O_{24}]^{n-}$) conteniendo Al(III), Rh(III), Co(III) y Te(VI), analizando su comportamiento en ambiente oxidante y reductor. Resultó interesante destacar la estabilidad de las fases y la formación de productos acorde a las características químicas del heteroátomo: $CoMoO_4$, $Al_2(MoO_4)_3$, $MoRh_2O_6$ (tipo tri-rutilo) y MoO_3 en medio oxidante y Mo^0 , Rh^0 y $CoMoO_4$ en medio reductor. Se ha detectado el efecto inductivo del Rh sobre la reducibilidad del Mo(VI). Se ha intentado la síntesis de la solución sólida entre $RhMo_6$ y $AlMoO_6$, la que resultó no continua debido a la marcada diferencia de tamaños de las especies trivalentes. Asimismo, resultó interesante el comportamiento térmico de la fase conteniendo Te(VI) en ambiente reductor, observándose un equilibrio redox reversible que estabiliza la fase $TeMo_5O_{16}$ en el rango 400 – 500 °C.

Se sintetizaron y caracterizaron nuevos materiales complejos o “compositos inorgánicos” obtenidos a partir de la combinación del policaión Al_{13} tipo Keggin con iso y heteropolioxoaniones. (HMA, XMo_6 ($X=Al$, Cr y Co), Co_2Mo_{10} , W_{12} y PW_9). Para los compuestos $Al_{13}-XMo_6$ se han desarrollado nuevas estrategias preparativas de mayor simplicidad respecto a la reportada en la literatura para el $Al_{13}-AlMo_6$, permitiendo también la síntesis de fases conteniendo otros metales. Siguiendo la técnica de preparación de fases complejas por combinación de heteropolicompuestos, se ha intentado la síntesis de la fase compleja “ $Al_{13}-VMO_6$ ”. Las técnicas espectroscópicas de Microanálisis Raman, FT-IR y ^{27}Al -NMR resultaron útiles para determinar la posibilidad de existencia e interacción estructural de los aniones y cationes poliméricos, sugiriendo modificaciones en la simetría de las especies involucradas y de los entornos metálicos. En todos los casos, excepto PW_9 y VMO_6 se ha mantenido la estructura de las

unidades poliméricas que conforman la red del “composito”. El comportamiento térmico en ambiente reductor permite detectar la formación de ciertos óxidos como espinela CoAl_2O_4 y los óxidos binarios Cr_2O_3 y Al_2O_3 para las fases $\text{Al}_{13}\text{-XMo}_6$ en tanto que para la hipotética fase conteniendo vanadio, el producto de reducción revela la existencia de un sistema con pares redox Mo(VI)-Mo(V) y V(V)-V(IV) con potencialidad en catálisis.

Se analizó la posibilidad de uso de mineral de arcilla (bentonita) procedente de depósitos nacionales como materia prima para el desarrollo de materiales adsorbentes heteroestructurados. Se procedió a su modificación química por intercalación del polication Al_{13} (PILC) y a la funcionalización mediante el empleo de surfactante y TEOS (PCH). También se realizaron ensayos de combinación de ambos procesos (PILC+PCH) y de funcionalizaciones para el logro de propiedades texturales que faciliten la adsorción de sistemas oxídicos condensados (HMA, POMs y HPOMs). Se optimizó el proceso de modificación (PILC) mediante la aplicación de técnicas accesorias US y MO. Las técnicas de análisis empleadas permitieron corroborar aspectos relacionados con la estructura y composición de productos microporosos y elevada superficie específica. En las fases pilareadas con el oligómero sustituido $\text{Al}_{13}\text{-}_x\text{Rh}_x$ $x = 1.3$, las especies Rh(III) se estabilizan en la matriz oxídica del alúmino-silicato modificado mediante un tratamiento térmico suave (200°C). Asimismo, técnicas espectroscópicas y térmicas (XPS, TPR) revelaron que la reactividad del metal de transición depende de la historia térmica del sistema. Finalmente, la técnica $^{27}\text{Al-NMR}$ permitió analizar los efectos del catión sustituyente en la red del oligómero incorporado a la estructura laminar, indicando que el mismo induce una distorsión de la simetría Keggin original del oligómero Al_{13} y una limitación en el pilareado y en las propiedades texturales.

En lo que respecta a la obtención de catalizadores empleando los sistemas precedentes, cabe señalar que se diseñaron y prepararon catalizadores a base de fases de Anderson soportadas en γ -alúmina aptos para procesos de hidrotratamiento. Utilizando el método de impregnación en equilibrio, se obtuvieron catalizadores con una monocapa de Mo adsorbido entre 6 y 8 %, equivalente a ~ 2 átomos de Mo/nm^2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se encontró que la fuerza de la interacción sobre el soporte guarda la siguiente secuencia: $\text{RhMo}_6 > \text{CoMo}_6 > \text{TeMo}_6 > \text{AlMo}_6$. En todos estos casos la K_{ad} calculada resulta

superior a la obtenida para la interacción HMA/ Al_2O_3 . La caracterización por microanálisis Raman de las fases soportadas mostró la preservación estructural de las mismas así como la formación de entidades AlMo_6 en catalizadores preparados por impregnación con HMA. El estudio mediante TPR de estos sistemas soportados, permitió observar el efecto promotor del heteroátomo en la reducibilidad del Mo.

Siguiendo el método de impregnación en equilibrio se diseñaron y prepararon catalizadores heterogéneos a base de isopolimolibdato (HMA) y heteropolimolibdatos (AlMo_6) soportados en bentonita pura y modificada por diferentes métodos: PILC, PCH y funcionalización adicional de dichos materiales. Se obtuvieron catalizadores con diferentes valores de molibdeno adsorbido alcanzando porcentajes mayores al 10 %, dependiendo del tipo de modificación/funcionalización empleados, los que condujeron a la formación de diferentes sitios preferenciales de adsorción.

De acuerdo a las propiedades físicoquímicas y estabilidad térmica de los diferentes materiales preparados, se evaluó la actividad catalítica de los mismos en diferentes procesos petroquímicos y de interés químico-ambiental:

1. Catalizadores a base de fase de Anderson CoMo_6 soportada en alúmina (monocapa de Mo), mostraron actividad catalítica HDS y HYD similar a la observada en catalizadores comerciales con mayor relación Co/Mo, mientras que los catalizadores obtenidos por combinación de fases [$\text{CoMo}_6 + \text{TeMo}_6$] mostraron que el incremento gradual en la relación Co/Mo genera el progresivo aumento de la actividad de hidrotratamiento a causa de un importante efecto sinérgico provocado por el Co.

2. Se demostró que la actividad HDS de un catalizador $\text{RhMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es considerablemente mayor que la de sistemas soportados a base de CoMo_6 e incluso productos comerciales (CoMo). Asimismo, la actividad HYD del material estudiado es superior respecto a la de un catalizador comercial de Rh metálico soportado en alúmina. Por otra parte, el empleo de una solución sólida $[\text{Rh},\text{Al}]\text{Mo}_6$ y de un sistema combinado $[\text{RhMo}_6 + \text{AlMo}_6]$ mostraron que el comportamiento catalítico es función del contenido de Rh del sistema.

Los resultados obtenidos permitieron establecer que los heteropolimolibdatos tipo Anderson conteniendo Co o Rh resultaron ser precursores adecuados para la preparación de catalizadores de hidrotratamiento, actuando como promotores de la actividad HDT (HYD + HDS).

3. Los “compositos” inorgánicos obtenidos mediante la nueva estrategia de síntesis propuesta en este trabajo, resultaron fases interesantes para ser utilizadas como catalizadores másicos en diferentes reacciones de oxidación de sulfuros aromáticos (DFS y DBT), mostrando mayor eficiencia en la oxidación selectiva de difenilsulfuro a la correspondiente sulfona. El proceso, utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante “limpio”, resultó ventajoso y operativamente simple, permitiendo el uso de materiales catalíticos no corrosivos y potencialmente reutilizables. Las condiciones de reacción resultaron no agresivas al ambiente y los tiempos de procesamiento cortos. Se obtuvieron rendimientos del orden del 90 % con buena selectividad a sulfona, trabajando a temperaturas entre 75 y 80 °C. La actividad catalítica mostrada por estas fases, se pudo correlacionar con sus características estructurales, particularmente las reveladas por espectroscopías ^{27}Al -NMR y Microanálisis Raman.

4. En relación a los materiales obtenidos a partir de bentonita pura y modificada y/o funcionalizada, resultaron de interés en química fina y petroquímica. Los mismos fueron evaluados en dos diferentes tests de oxidación de sulfuros aromáticos (DFS y DBT) utilizando peróxidos como oxidantes:

Los sistemas PILC y PCH modificados de manera convencional, mostraron, en la oxidación selectiva de DFS, un mejor rendimiento a sulfóxidos. Sin embargo los materiales conteniendo algún metal de transición mostraron selectividad a sulfona, en ambos “tests” catalíticos. En estos casos se observó que la actividad catalítica, podría estar gobernada por un mecanismo ácido-base de Lewis, asociado al incremento en el contenido de Al(III) (por intercalación del polication de Al_{13}), efecto que prevaleció sobre el aumento del área superficial observado particularmente en sistemas PCHs donde la relación Si/Al crece considerablemente.

En relación a los sistemas a base de HMA y AlMo_6 soportados en PILC y PCH, adicionalmente funcionalizados con precursores amino-silícicos, todos resultaron

catalizadores altamente selectivos (conversión y selectividad ~ 100 %) conduciendo a la correspondiente sulfona en cortos períodos de tiempo. Estos sistemas permitieron una adsorción efectiva de Mo sugiriendo para ellos mayores posibilidades de reutilización en procesos de oxidación selectiva de difenilsulfuro, resultando de interés para la obtención de productos de uso frecuente en química fina.

El estudio realizado induce a continuar la investigación con el fin de diseñar racionalmente sistemas catalíticos heterogéneos basados en la interacción de sistemas oxídicos sintéticos y geomateriales de potencial utilización en diferentes procesos no agresivos al ambiente.

APÉNDICES

APÉNDICE A: Lista de Abreviaturas

| | |
|---|--|
| $\text{Al}_{13}\text{-V}_{10}\text{O}_{28}$ | $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{V}_{10}\text{O}_{28}](\text{OH}).n\text{H}_2\text{O}$ |
| ^{27}Al -MASNMR | Espectroscopía de Resonancia Magnética nuclear en sólidos: |
| AAS | Análisis químico por absorción atómica |
| $(\text{Al,Rh})\text{Mo}_6$ | $[\text{Al}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}]\text{Mo}_6$ |
| Al_{13} | $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ |
| $\text{Al}_{13}\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}$ | $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4](\text{OH}).n\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Al}_{13}\text{-PCH}$ | Materiales heteroestructurados a partir de arcillas previamente pilareadas |
| $\text{Al}_{13}\text{-PW}_9$ | $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{PW}_9\text{O}_{34}](\text{Na,H})_2.n\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Al}_{13}\text{-V}_2\text{W}_4$ | $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}](\text{OH})_3.n\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Al}_{13}\text{-V}\text{Mo}_6$ | $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{V}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6].n\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Al}_{13}\text{-W}_{12}$ | $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}](\text{OH}).n\text{H}_2\text{O}$ |
| B^+ | Bentonita catiónica |
| CCD | Cromatografía de capa delgada |
| CG | Cromatografía Gaseosa |
| CIC | Capacidad de intercambio catiónico |
| Composito | Heteropolioxocomposito |
| DBT | Dibenzotiofeno |
| DBTO ₂ | Dibenzotiofenona |
| DDA | Dodecilamina |
| DFS | Difenilsulfuro |
| DFS ₂ | Difenilsulfóxido |
| DFS ₂ | Difenilsulfona |
| DRS | Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible |
| DTA | Análisis térmico diferencial |
| EDS-EDAX | Análisis químico semicuantitativo por energía dispersiva de RX |
| FT-IR | Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier |
| HDS | Hidrosulfurización |
| HDT | Hidrotratamiento |
| HDTMA-Br | Bromuro de hexadeciltrimetilamonio |

| | |
|-----------------|---|
| HMA | $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| HPOM | Heteropolioxometalatos |
| HYD | Hidrogenación |
| ICP.AES | Análisis químico por plasma inductivamente acoplado |
| ODS | Desulfurización oxidativa |
| PCH | Arcillas porosas heteroestructuradas (porous clay heterostructures) |
| PILC | Arcillas pilareadas |
| PILC-(Al,Rh) | Arcillas pilareadas con el oligómero de composición $[\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}]$ |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| <i>t</i> -BuOOH | <i>tert</i> -butilhidroperóxido |
| TEOS | Tetraetoxiortosilicato |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| TPR | Reducción a temperatura programada: Análisis térmico en atmósfera reductora |
| XMo_6 | $(\text{NH}_4)_n[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot m\text{H}_2\text{O}$, con X= Co(III), Al(III), Cr(III), Rh(III), Te(VI)., |
| XPS | Espectroscopía Fotoelectrónica de Superficie |
| XRD | Difracción de polvos por Rayos X |

APENDICE B: Estudio de la Capacidad de intercambio catiónico (CIC).

B.1. Consideraciones generales.

Los minerales de arcillas presentan una propiedad muy característica: la actividad química en solución salina.

Las arcillas tienen la capacidad de interaccionar tanto con cationes mono, di y trivalentes (H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}), así como con algunos aniones (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-}), aunque menos frecuentemente. Los cationes adsorbidos, usualmente hidratados, son los responsables del proceso de expansión, incrementando considerablemente la acción química del área superficial. Esta propiedad es debida a que las láminas de arcillas presentan una deficiencia de cargas positivas, que es compensada por cationes hidratados alojados entre las láminas estructurales.

Las propiedades de adsorción y absorción de especies iónicas en solución es la denominada capacidad de intercambio catiónico (CIC). Se expresa numéricamente en miliequivalentes (meq) por 100 g de arcilla (meq = masa molecular/ valencia). Así, un equivalente de NH_4^+ es 18/1, un equivalente de Na^+ es 23/1, un equivalente de Ca es $40/2 = 20$ [1].

Así, la capacidad de intercambio iónico es la propiedad fundamental de las arcillas del grupo de la esmectita, las que son capaces de adsorber con gran facilidad, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras.

Es decir, la capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Substituciones isomorfas dentro de la estructura: substituciones en los planos tetraédricos y/o octaédricos de las placas del mineral arcill. Substituciones de Al(III) por Mg(II), o Si(IV) por Al(III) generan una carga negativaneta.

- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica, corresponden a bordes cristalinos químicamente activos, y en las esmectitas, representan el 20 % de la carga total de la lámina [2]. En las esmectitas (estructura laminar base tipo 2:1) prevalece el primer tipo, mientras que en las caolinitas (1:1) prevalecen los otros dos.

La CIC varía entre 1 meq/ 100 g y 200 meq/ 100g, dependiendo del tipo de mineral de arcilla, como se observa en la tabla B-I [3]. A continuación en la tabla B-I muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (meq/ 100 g):

Tabla B-I: Variación de la CIC para los distintos minerales de arcilla.

| Mineral Arcilla | CIC (meq/100g) |
|-----------------|-------------------|
| Esmectitas | 80-150 |
| Vermiculita | 120-200 |
| Illita | 10-40 |
| Caolinitas | 1-10 |
| Cloritas | <10 |

Por similitud con los factores que generalmente afectan la composición y estructura de un mineral de arcilla, como lo es la historia térmica. Es necesario prestar especial atención en el secado del material arcilloso en la determinación de la CIC. El valor de CIC de un material depende de su historia térmica. En la determinación de la CIC, los valores difieren si el material fue secado a 60 o a 140 °C. Por este motivo, es necesario normalizar el tratamiento térmico de las muestras a analizar [4 - 6].

Debido a CIC puede ser afectada por el pH, las experiencias deben ser realizadas a pH 7, de manera que solo los cationes intercambiables promotores de la carga estructural permanente sean los participantes en el proceso de intercambio. Además a pH 7 el punto isoelectrico del material no resulta afectado. Cabe mencionar que el pH del sistema puede resultar modificado durante el proceso de intercambio, en especial si los cationes susceptibles de intercambio tienen posibilidad de condensación formando policationes, hidrolizarse u ocurra neutralización parcial de cargas [6].

B.2. Procedimiento general y Caracterización del método

En la literatura existen diversos métodos para la determinación de la CIC en arcillas [1]. La utilización de complejos metálicos de etilendiamina, por ejemplo el complejo cuadrado planar de Cu(II)-dietilendiamina ($[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$), resulta un método rápido para la determinación de la CIC en diferentes tipos de arcillas. Este complejo de Cu(II) fue seleccionado debido a sus propiedades químicas bien conocidas, en particular, su estabilidad térmica y en solución acuosa en un rango de pH entre 6 y 8, además de su estereoquímica. El complejo $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$ es capaz de desplazar a la mayoría de los cationes intercambiables (inclusive a los metales pesados), y se une bastante fuertemente a la arcilla, probablemente a través de un enlace covalente parcial.

Este procedimiento se realiza en un solo paso, es rápido y no requiere de equipamiento sofisticado. Los resultados obtenidos mediante este método, presentan buena correlación con aquellos obtenidos utilizando el método Kjeldahl clásico [6].

De la misma manera han sido estudiadas algunas variantes a partir del empleo de otros complejos de Cu(II), como por ejemplo Cu(II)-trietilentetramina ($[\text{Cu}(\text{ETA})_3]^{2+}$). Estos complejos se analizaron fotolorimétricamente, a partir de la disminución de concentración de una solución patrón de $[\text{Cu}(\text{ETA})_3]^{2+}$ por tratamiento con una cantidad pesada de arcilla (mediante la aplicación de la Ley de Lambert Beer) [7].

Se analizó la CIC de bentonita previamente purificada por el método de Stokes. Se trabaja por duplicado con muestra molida secada a la estufa a 60 °C utilizando masas de bentonitas comprendidas entre 0.1 y 0.2 g (pesada con balanza analítica).

Para aplicar este método, es necesario realizar una corrección del contenido de agua de hidratación de la muestra, la cual se determina por pérdida de peso que resulta de su eliminación por tratamiento de la muestra a 105 °C (expresada como % de agua) [8]. Para realizar esta corrección se pesaron 0.5 g de bentonita (con precisión analítica), se la colocó en una mufla a temperatura controlada a 105 °C por 2 días y luego se pesó nuevamente. Por diferencia de pesadas es posible realizar la corrección de muestra seca, mediante la expresión:

$$\text{Corrección } 105\text{ }^{\circ}\text{C} = 100 / (100 - \% \text{ H}_2\text{O})$$

Se utilizó como solución de partida, una solución de $[\text{Cu}(\text{Trien})_3]^{2+}$ 0.01 M, preparada a partir de cantidades estequiométricas de trietilentetraamina (Trien) y CuSO_4 por disolución de 1.596 g de CuSO_4 en 100 ml de agua y el posterior agregado de 1.463 g de Trien (ligando). Finalmente se lleva a un volumen de 1000 ml.

Se le agrega a la masa de muestra pesada (0.1g), 10 ml de la solución $[\text{Cu}(\text{Trien})_3]^{2+}$ y 50 ml de H_2O . La suspensión se somete a agitación a temperatura ambiente durante 3 hs. Luego se centrifuga y separa el líquido límpido.

Para la medida fotolorimétrica se realizó previamente una curva de calibración.

Además de la medida fotolorimétrica de la solución resultante, es necesario realizar una medida de absorbancia de la solución patrón, para ello se diluyeron 10 ml de la

solución original en 50 ml de agua. Las medidas se realizaron a 580 nm de longitud de onda, utilizando agua destilada como referencia.

A partir de los valores obtenidos, se estima la CIC en unidades de meq en 100 g de arcilla, mediante la siguiente ecuación.

$$\text{CIC (meq/100g)} = \frac{(\text{ABS}_{\text{base}} - \text{ABS}_{\text{muestra}}) \times 20 \times \text{corr } 105^\circ\text{C}}{(\text{ABS}_{\text{base}} \times \text{peso de muestra (gr)})}$$

Donde: - ABS_{base} , es la Absorbancia de la solución base $[\text{Cu}(\text{Trien})_3]^{2+}$

- $\text{ABS}_{\text{muestra}}$, es la Absorbancia de la muestra problema
- Corr 105 °C, es la corrección por eliminación de agua a 105 °C, expresada en gr.

El valor correspondiente a la corrección de 105 °C, debido al agua contenida en la muestra, fue de 1.42, lo cual implica un 29.56 % de agua.

Para obtener la curva de calibración: Se prepararon soluciones patrones del complejo $[\text{Cu}(\text{Trien})_3]^{2+}$ de diferentes concentraciones y se les midió la Absorbancia respectivas. Las medidas fueron realizadas a una longitud de onda de 580 nm. Los resultados se expresan en la tabla B-II y el gráfico B-I.

Tabla B-II: Medidas de absorbancia para distintas concentraciones de $[\text{Cu}(\text{Trien})_3]^{2+}$:
Curva de calibración.

| Concentración [M] | ABS | $R^2 = 0,99996$ |
|----------------------|--------|-----------------|
| 0.0004 | 0,0536 | |
| 0.0006 | 0,0805 | |
| 0,002 | 0,2737 | |
| 0,004 | 0,5280 | |
| 0,007 | 0,9338 | |
| 0,015 | 2,0037 | |

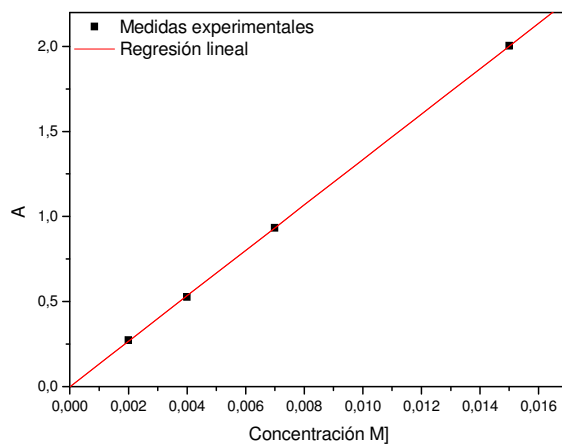


Figura B-1: Curva de calibración para el $[\text{Cu}(\text{Trien})_3]^{2+}$

A partir del análisis de los resultados, se calculó la CIC como se muestra en la tabla B-III.

Tabla B-III: Valores de CIC para la arcilla bentonítica utilizada en el marco de esta Tesis.

| Muestra | Masa (g) | ABS [Cu(Trien) ₃] ²⁺ (580 nm) | Concentración [M] | CIC (meq/100 g) |
|---------------|----------|---|----------------------|--------------------|
| Patrón | | 0.223 | 0.0017 | |
| 1 | 0.1035 | 0.110 | 0.0008 | 139.05 |
| 2 | 0.1017 | 0.114 | 0.0009 | 136.50 |

REFERENCIAS: Apéndice B

- [1] M. J. Wilson, Clay Mineralogy Spectroscopic and Chemical Determinative Method. Chapman y Hall, London (1994).
- [2] G. Lagaly, Clay Minerals, 16 (1981) 1-21.
- [3] B. Velde, Origin and Mineralogy of Clays, Springer Verlag (1995).
- [4] H. Van Olphen, J. J. Fripiat, (1979) Data Handbook for clay materials and other Non-Metallic minerals, Pergamon Press, Oxford, UK (1979) 70-78.
- [5] A. C. D. Newman, Chemistry of Clays and Clay Minerals, Wiley, New York, USA (1987).
- [6] F. Bergaya, M. Vayer, Applied Clay Science, 12 (1997) 275-280.
- [7] S. Kaufhold, R. Dohrmann, K. Ufer, F.M. Meyer, Applied Clay Science, 22 (3) (2002) 145–151.
- [8] L. P. Mier, G. Kahr, Clays and clay minerals, 47 (3) (1999) 386-388.

TABLA C-I:

Conversiones para la oxidación selectiva de DFS utilizando diferentes “compositos” como catalizadores (la reacción se llevó a cabo en batch, a reflujo de CH₃CN, 80 °C).

| CONVERSION (%) | | | | | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Tiempo (min) | 15 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
| Blanco | - | - | - | - | - | - | 10 (100/0) |
| Al₁₃- AlMo₆ | 90 (10/50/40) | 95 (5/25/70) | 100 (0/10/90) | 100 (0/6/94) | - | 100 (0/6/94) | 100 (0/6/94) |
| Al₁₃-VMo₆ | - | 90 (10/40/50) | 100 (0/40/70) | 100 (0/20/80) | - | 100 (0/7/93) | - |
| Al₁₃- CoMo₆ | - | 100 (0/50/50) | 100 (0/50/50) | 100 (0/50/50) | - | 100 (0/50/50) | - |
| Al₁₃- CrMo₆ | 80 (20/60/20) | 90 (10/50/40) | 95 (5/20/75) | 100 (05/5/90) | 100 (0/2/98) | - | 100 (0/0/100) |
| Al₁₃- Co₂Mo₁₀ | - | 60 (40/40/20) | - | 70 (30/35/35) | - | 80 (20/40/40) | 80 (20/40/40) |
| Al₁₃- PW₉O₃₄ | 100 (0/75/25) | 100 (0/50/50) | 100 (0/25/75) | 100 (0/0/100) | - | - | - |
| Al₁₃- H₂W₁₂O₄₀ | 100 (0/80/20) | 100 (0/60/40) | 100 (0/60/40) | 100 (0/50/50) | 100 (0/20/80) | 100 (0/0/100) | - |
| Al₁₃-V₂W₄ | 80 (20/60/20) | 100 (0/70/30) | - | 100 (0/40/60) | 100 (0/40/60) | - | 100 (0/30/70) |
| Al_{11.7}Rh_{1.3}- AlMo₆ | 100 (0/50/50) | 100 (0/0/100) | 100 (0/0/100) | 100 (0/0/100) | 100 (0/0/100) | 100 (0/0/100) | 100 (0/0/100) |

Publicaciones:

Publicaciones generadas en el marco de realización de la presente Tesis

Revistas periódicas (con referato):

- “Synthesis and characterization of new materials based on the assembly of $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ isopolycation and $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ Anderson heteropolyoxomolybdates with $\text{X} = \text{Al}, \text{Co}$ and Cr ”. Mercedes Muñoz, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Mickael Capron, Carole Lamonier, Edmond Payen. “*Journal of Molecular Structure*”, 841, (2007) 96-103. Elsevier. ISSN: 0022-2860.
- “The Role of Rh on a substituted Al Anderson heteropolymolybdate: Thermal and hydrotreating catalytic behavior”. Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Irma L. Botto, Edmond Payen. “*Thermochimica Acta*”, 447, (2006), 22-29. ISSN: 0040-6031.
- “Influence of cobalt content on hydrotreatment catalytic activity for $\text{CoMo}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ heteropolymetalate based catalyst”. Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Edmond Payen, Horacio J. Thomas. “*Catalysis Letters*”, 92, (2004), 69-73. ISSN: 1011-372X.

Capítulos de libros:

- “Catalysts based on RhMo_6 Heteropolymetalates. Bulk and supported preparation and Characterization”. Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Mercedes Muñoz y Horacio J. Thomas. 8th Symposium “*Scientific Bases for the preparation of heterogeneous Catalysts*”, “*Studies in Surface Science and Catalysis*”, 143, 565, (2002). Ed. Elsevier. ISBN: 0-444-51178-2.

Trabajos enviados para su publicación:

- “New precursors based on $\text{Al}_{13}\text{-}[\text{X-Mo}/\text{WO}_n]$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Co}, \text{V}, \text{P}$) composites in heterogeneous sulfoxidation of diphenilsulfide and dibenzothiophene. Application on ODS catalysis”. Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Carmen I.

Cabello, Carole Lamonier, Mickael Capron, Pascale Baranek, Pascal Blanchard y Edmond Payen.

Congresos Internacionales:

- “Preparation of functionalized Clays as supports of polyoxomolybdates and their application in diphenylsulfide selective oxidation”. Karima Ben Tayeb, Mercedes Muñoz, Carmen I. Cabello, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Patricia Vazquez, Mickael Capron, Carole Lamonier y Edmond Payen. *6th World Congress on Oxidation Catalysis*. Lille, Francia. 5 al 10 de julio de 2009. Actas: 1B-725.
- “Complex Heteropolytungstates as catalysts in the selective oxidation of diphenylsulfide to diphenylsulfoxide in presence of *tert*-butyl hydroperoxide”. María G. Egusquiza, Karima Ben Tayeb, Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, y Horacio Thomas. *6th World Congress on Oxidation Catalysis*. Lille, Francia. 5 al 10 de julio de 2009. Actas: 3B-257.
- “Síntesis de Benzodiazepinas empleando una Bentonita Argentina como catalizador reciclable “. Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, “*Congreso Iberoamericano de Química*” y *XXIV Congreso Peruano de Qca.*, Cusco, Perú, 13 al 19 de octubre de 2008. Actas: NCM-064, pag. 571.
- “Arcillas heteroestructuradas como catalizadores en reacciones de desulfurización oxidativa” Mercedes Muñoz, Carmen I. Cabello, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Delia Gazzoli, Ida Petitti, Giovanni Ferraris, Mickael Capron y Carole Lamonier. *XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Málaga, Benalmádena Costa, España. Junio 2008. Actas: I-329.
- “Catalizadores a base de matrices ricas en Al(III) y su evaluación en reacciones eco-compatibles de desulfurización oxidativa”. Mercedes Muñoz, Carmen I. Cabello, Gustavo P. Romanelli, Irma L. Botto, Delia Gazzoli, Mickael Capron, Carole Lamonier y Edmond Payen. *XV Congreso Argentino de Catálisis y IV Congreso de Catálisis del Mercosur*. La Plata, Bs. As. Argentina. Nov. 2007. Actas: ID-151. ISBN: 978-950-34-0437-9.

- “Preparación y caracterización de Alúminos – Silicatos modificados para su aplicación en reacciones de desulfurización oxidativa”. Mercedes Muñoz. *XV Jornadas de Jóvenes Investigadores del Grupo Montevideo (AUGM)*. Asunción, Paraguay. Octubre 2007.
- “Síntesis y caracterización de nuevos polioxo-compositos y su aplicación en desulfurización oxidativa”. Mercedes Muñoz. *XIV Jornadas de Jóvenes Investigadores del Grupo Montevideo (AUGM)*. Campinas, SP, Brasil. Setiembre 2006.
- “Nuevos precursores Al-X-Mo/W (X= Al, Co, V) vía síntesis reticular: caracterización por ^{27}Al NMR y Raman Microprobe. Aplicación en desulfurización oxidativa (ODS)”. Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello, Carole Lamonier, Mickael Capron, Pascale Baranek, Pascal Blanchard y Edmond Payen. *XX Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil, 17 al 22 de Setiembre 2006. Actas: p-221.
- “Characterization of a novel heterogeneous catalytic system based on the $[\text{Rh(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ Heteropolyanion”. Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Irma L. Botto y Edmond Payen. *13th International Congress on Catalysis*, Palais des Congrès, Paris, France, Julio de 2004. Actas: P1-415.

Congresos Nacionales

- “Preparación y Caracterización de arcillas funcionarizadas como soportes de polioxomolibdatos”. Karima Ben Tayeb, Mercedes Muñoz. Carmen I. Cabello. Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Patricia Vazques, Mickael Capron, Carole Lamonier y Edmond Payen. *XVI Congreso Argentino de Catálisis*. C. A. de Buenos Aires, Argentina. 3 al 7 de agosto de 2009. Actas: P1-14. ISBN: 978-950-692-090-6.
- “Aplicación de Heteropolitungstatos complejos como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfóxido en presencia de peróxido de *tert*-butilo”. María G. Egusquiza, K. Ben Tayeb, Mercedes Muñoz, Carmen I. Cabello, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto y Horacio J. Thomas. *XVI Congreso Argentino de Catálisis*. C. A. de Buenos Aires, Argentina. 3 al 7 de agosto de 2009. Actas: P5-14. ISBN: 978-950-692-090-6.

- “Catalizadores a base de Rh(III)-hexamolibdato/ γ -Al₂O₃, y su aplicación en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído a hidrocinaldehído”. Guillermo Bertolini, Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Monica Casella, Delia Gazzoli e Ida Pettiti. *XVI Congreso Argentino de Catálisis*. C. A. de Buenos Aires, Argentina. 3 al 7 de agosto de 2009. Actas: P5-4. ISBN: 978-950-692-090-6.
- “Materiales avanzados como soportes de polioxomolibdatos a partir de Arcillas funcionarizadas”. Karima Ben Tayeb, Mercedes Muñoz, Carmen I. Cabello, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Patricia Vazquez, Mickael Capron, Carole Lamonier y Edmond Payen. *XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*. Salta, Argentina. 18 al 21 de mayo de 2009. Actas: F-114.
- “Caracterización fisicoquímica de Heteropolitungstos complejos en la oxidación selectiva de difenilsulfuro en presencia de Peróxido de tert- butilo”. María G. Egusquiza, Karima Ben Tayeb, Mercedes Muñoz, Carmen I. Cabello, Gustavo P. Romanelli, Irma L. Botto y Horacio J. Thomas. *XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*. Salta, Argentina. 18 al 21 de mayo de 2009.
- “Síntesis de Dibenzodiazepinas empleando una Bentonita Argentina como catalizador reciclable”. Mercedes Muñoz, Gustavo P. Romanelli, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto. *XXVII Congreso Argentino de Química*. San M. de Tucumán, Tucumán, Argentina. 17 al 19 de Setiembre de 2008. Actas: 4-109.
- “Rh(III)-Hexamolibdato como precursor catalítico en hidrogenación selectiva de Cinamaldehído”. Guillermo Bertolini, Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Delia Gazzoli e Ida Pettiti. *XXVII Congreso Argentino de Química*. San M. de Tucumán, Tucumán, Argentina. 17 al 19 de Setiembre de 2008. Actas: 5-045.
- “Síntesis, caracterización y aplicación del oligómero substituido [Al₁₃-_xRh_x(OH)₂₄(H₂O)₁₂] como agente pilareante”. Mercedes Muñoz, Delia Gazzoli, Giuliano Minelli, Irma L. Botto y Carmen I. Cabello. *XV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*. Tandil, Bs. As. Argentina. 17 al 20 de Abril de 2007. Actas: E-040. ISBN: 978-987-23511-0-6.
- “Estudio de la estabilidad térmica de “Polioxo-compositos” de fórmula Al₁₃-[XMo₆H₆O₂₄]ⁿ⁻, (X= Al(III), Co(III) y Cr(III)”. Mercedes Muñoz, Irma L. Botto, Giuliano Minelli, Carmen I. Cabello. *XXVI congreso Argentino de Química*. San Luis,

Prov. San Luis, Arg. 13 al 15 de Setiembre 2006. Actas: 2-030. ISBN: 978-987-1031-45-0.

- “Caracterización catalítica y fisicoquímica de Oxidos multimetálicos de la serie FeVMoO_7 – CrVMoO_7 ”. Irma L. Botto, Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Luis Gambaro. *XIV Congreso Argentino de Catálisis*. Santa Fe, Prov. Santa Fe. 10 al 21 de Octubre de 2005. Actas: 135. ISBN: 987-508-565-0.

- “Aplicación de Nanocompositos inorgánicos como catalizadores en la oxidación de sulfuros”. Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto, Carmen I. Cabello, Carole Lamonier y Edmond Payen. *XIV Congreso Argentino de Catálisis*. Santa Fe, Prov. Santa Fe. 10 al 21 de Octubre de 2005. Actas: 90. ISBN: 987-508-565-0.

- “Una nueva fase inorgánica nanoestructurada a partir de especies iónicas de diferente complejidad: estudio de su estabilidad térmica en ambiente reductor”. Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Irma L. Botto, Giuliano Minelli, Dante Cordischi y Edmond Payen. *XIV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*. Termas de Río Hondo, Santiago del Estero, Arg. Abril de 2005. Actas: E-49.

- “Aplicación de espectroscopia Raman en la caracterización de heteropolimolibdatos en medios oxídicos ricos en aluminio”. Mercedes Muñoz, Carmen I. Cabello, Giuliano Minelli, Irma L. Botto y Edmond Payen. *XXV Congreso Argentino de Química*, Olavarría, Bs. As. Argentina. Setiembre de 2004. Actas: IP -145. ISBN: 950-658-137-1.

- “Reducibilidad de cromatos insolubles de metales divalentes como “bulk” y depositados sobre soportes catalíticos oxídicos”. Irma L. Botto, Marta B. Vasallo, Carmen I. Cabello, María G. González, Mercedes Muñoz y Giuliano Minelli. *XII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Qca. Inorgánica*, San Martín de los Andes, Nqn., Arg. Abril de 2001. Actas: I, (B38), 65 (2001).

- “Síntesis, Caracterización y Actividad Catalítica en Reacciones de Hidrotratamiento de la Fase $(\text{NH}_4)_3[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ”, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Giuliano. Minelli, Mercedes Muñoz y Horacio J. Thomas. *XI Jornadas Argentinas de Catálisis*. San Luis, (artículo), Actas 98 (1999).